

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hironobu MIZUNO, et al

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP99/04874

INTERNATIONAL FILING DATE: 08 SEPTEMBER 1999

FOR: OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM AND OPTICAL RECORDING
METHOD

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

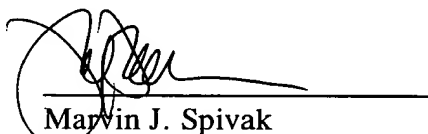
In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
JAPAN	10/254877	09 September 1998
JAPAN	11/55792	03 March 1999
JAPAN	11/163685	10 June 1999

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. **PCT/JP99/04874**. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Marvin J. Spivak
Attorney of Record
Registration No. 24,913
William E. Beaumont
Registration No. 30,996

Crystal Square Five
Fourth Floor
1755 Jefferson Davis Highway
Arlington, Virginia 22202
(703) 413-3000

PP2032180
0005 YAM 1 1 071105 0000 236

This Page Blank (uspto)

09/530599 R44

PCT/JP99/04874

Eku
日 本 国 特 許 庁

08.09.99

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENTREC'D 27 SEP 1999
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年 9月 9日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第254877号

出 願 人

Applicant (s):

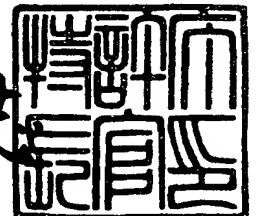
三菱化学株式会社

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 6月29日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3046041

【書類名】 特許願

【整理番号】 J02356

【提出日】 平成10年 9月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 7/24

【発明の名称】 光学的情報記録用媒体及び光記録方法

【請求項の数】 31

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学
株式会社横浜総合研究所内

【氏名】 水野 裕宣

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学
株式会社横浜総合研究所内

【氏名】 大野 孝志

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学
株式会社横浜総合研究所内

【氏名】 堀江 通和

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代表者】 三浦 昭

【代理人】

【識別番号】 100103997

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 暁司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 035035

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光学的情報記録用媒体及び光記録方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に記録トラックピッチ $0.8\mu\text{m}$ 未満の光ビーム案内用の溝を設け、

膜厚が 50nm 以上の下部保護層、

膜厚が 10nm 以上 25nm 以下で GeSbTe 3元状態図において $(\text{Sb}_{0.7}\text{Te}_{0.3})$ と Ge を結ぶ直線A、 $(\text{Ge}_{0.03}\text{Sb}_{0.68}\text{Te}_{0.29})$ と $(\text{Sb}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})$ を結ぶ直線B、 Ge の含有量が10原子%で一定となる直線C、さらに $(\text{Sb}_{0.8}\text{Te}_{0.2})$ と Ge を結ぶ直線Dの4本の直線で囲まれた（境界上を含まない） GeSbTe 合金薄膜からなる相変化型記録層、

膜厚が 5nm 以上 30nm 未満の上部保護層、

膜厚が 40nm 以上 300nm 未満で体積抵抗率が20以上 $150\text{n}\Omega\cdot\text{m}$ 以下の反射層

をこの順に設け、

最短マーク長が $0.5\mu\text{m}$ 未満のマーク長変調された非晶質マークのオーバーライトを行う書き換え可能な光学的情報記録用媒体。

【請求項2】 上記記録層組成が $\text{Ge}_x(\text{Sb}_y\text{Te}_{1-y})_{1-x}$ （ただし、 $x=0.04\sim0.10$ 、 $y=0.72\sim0.80$ ）を含む（ただし境界上の点は含まない）請求項1に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項3】 上記記録層が $\text{Ge}_x(\text{Sb}_y\text{Te}_{1-y})_{1-x}$ （ただし、 $x=0.045\sim0.075$ 、 $y=0.74\sim0.78$ ）を含む（ただし境界上の点は含まない）請求項1に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項4】 上部保護層が $50\text{mol}\%$ 以上 $90\text{mol}\%$ 以下の ZnS 、 ZnO 、 TaS_2 又は希土類硫化物のうちの少なくとも一種と、融点又は分解点が 1000°C 以上の耐熱性化合物との混合物であることを特徴とする請求項1に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項5】 上部保護層が膜厚 10nm 以上 25nm 未満であることを特徴とする請求項1に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項6】 上記記録層が膜厚が10nm以上20nm以下であることを特徴とする請求項1に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項7】 反射膜がTa, Ti, Co, Cr, Si, Sc, Hf, Pd, Pt, Mg, Zr, Mo, 又はMnのうちの少なくとも一種を0.2原子%以上2原子%未満含む、膜厚が150nm以上のAl合金薄膜であることを特徴とする請求項1に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項8】 反射膜がTi, V, Ta, Nb, W, Co, Cr, Si, Ge, Sn, Sc, Hf, Pd, Rh, Au, Pt, Mg, Zr, Mo, またはMnのうちの少なくとも一種を0.2原子%以上5原子%未満含む、膜厚が40nm以上150nm未満のAg合金薄膜であることを特徴とする請求項1に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項9】 反射膜を複数の金属膜からなる多層反射膜とし、全膜厚を40nm以上300nm未満、多層反射膜の厚さの50%以上が体積抵抗率 $20\text{ n}\Omega\cdot\text{m}$ 以上 $150\text{ n}\Omega\cdot\text{m}$ 未満の金属薄膜層（多層であっても良い）としたことを特徴とする請求項1に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項10】 反射膜と上部保護層との間に、膜厚5nm以上100nm未満の界面層を設けたことを特徴とする請求項9記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項11】 界面層が請求項7に記載のAl合金であり、反射膜がAg又は請求項8に記載のAg合金であることを特徴とする請求項10に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項12】 上記Al合金界面層とAgもしくはAg合金反射膜との間に、上記Al合金もしくはAg合金の酸化物層が存在し、該酸化物層の厚みが1nm以上10nm以下であることを特徴とする請求項11に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項13】 上部保護層として50mol%以上90mol%以下のZnS, ZnO, TaS₂ 又は希土類硫化物のうちの少なくとも一種と、融点もしくは分解点が1000℃以上の耐熱性化合物との混合物を用い、反射層を体積抵抗率が $100\text{ n}\Omega\cdot\text{m}$ 以下で、面積抵抗率が0.2以上0.9 Ω/\square 未満となるように設定したことを特徴とする請求項1に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項 14】 請求項 1 に記載の 3 元記録層がさらに O, N, 及び S から選ばれる元素のうちの少なくとも 1 元素を含有し、それらの総含有量が 0.1 原子%以上 5 原子%未満であることを特徴とする光学的情報記録用媒体。

【請求項 15】 請求項 1 に記載の 3 元記録層において、Ge 含有量が 5 原子%未満であり、さらに、V, Nb, Ta, Cr, Co, Pt、もしくは Zr から選ばれる元素のうちの少なくとも 1 元素を 8%未満含有し、それらと Ge の総含有量が 15 原子%未満であることを特徴とする光学的情報記録用媒体。

【請求項 16】 請求項 1 に記載の 3 元記録層において、さらに Al, In, Ga、もしくは Ag から選ばれる元素のうちの少なくとも 1 元素を 8%未満含有し、それらと Ge の総含有量が 15 原子%未満であることを特徴とする光学的情報記録用媒体。

【請求項 17】 記録信号の変調度を

$$\text{Mod} = (\text{DC 再生信号のエンベロープの振幅})$$

$$/ (\text{DC 再生信号のエンベロープの上端値})$$

 のように規定するとき、

$$\text{Mod} > 0.5$$

であって、該溝内のみにユーザーデータを記録することを特徴とする請求項 1 に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項 18】 溝深さ $d = \lambda / (20n) \sim \lambda / (10n)$ 、 λ は再生光波長、 n はその波長における基板の屈折率、であり、溝幅 $GW = 0.2 \sim 0.35 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 17 に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項 19】 溝と溝間の両方を記録用トラックとして用いる記録媒体であって、溝間ピッチが $1.4 \mu\text{m}$ 未満であり、溝深さ $d = \lambda / (5n) \sim \lambda / (7n)$ もしくは $\lambda / (3.5n) \sim \lambda / (2.5n)$ であり、溝幅 GW と溝間幅 LW がともに 0.2 以上 $0.4 \mu\text{m}$ 未満であり、かつ、 GW/LW 比が 0.8 以上 1.2 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項 20】 1 m/s 以上 10 m/s 以内の範囲内の特定の線速度、もしくは少なくとも線速度 3 m/s から 8 m/s 含む複数の線速度においてマーク長変調された非晶質マークをオーバーライトする際に、マーク間では非晶質マ

クを再結晶化しうる消去パワー P_e を照射し、長さ nT (n は整数) のマークを形成する際には、時間 nT を

$$\alpha_1 T, \beta_1 T, \alpha_2 T, \beta_2 T, \dots, \alpha_m T, \beta_m T,$$

ただし、 T は基準クロック周期、 $m = n - k$ ($k = 0, 1$ 、もしくは 2)、 $\alpha_1 = 0.1 \sim 0.9$ 、 $\alpha_i = 0.1 \sim 0.5$ ($2 \leq i \leq m-1$)、 $\beta_1 = 0.5 \sim 1.0$ 、 $\beta_i = 0.5 \sim 0.9$ ($2 \leq i \leq m-1$)、かつ $\alpha_i + \beta_{i-1} = 0.1 \sim 1.5$ で一定 ($3 \leq i \leq m$) のように分割し、 $\alpha_i T$ ($1 \leq i \leq m$) なる時間に記録層を溶融させるにたる記録パワー P_w を照射し、 $\beta_i T$ ($1 \leq i \leq m$) なる時間には、 $0 \leq P_b \leq 0.2 P_e$ (ただし、 $\beta_m T$ においては、 $0 \leq P_b \leq P_e$ もしくは $0 \leq \beta_m < 1.5$ となりうる) なるバイアスパワー P_b を照射し、かつ、 $\sum \alpha_i < 0.4n$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の光学的情報記録用媒体に対する光記録方法。

【請求項 21】 波長 400 から 680 nm 、開口数 NA が 0.55 以上 0.65 以下の対物レンズによって集束されたレーザー光ビームを基板を介して記録層面に照射して非晶マークを形成する光記録方法であって、 $m = n - 1$ もしくは $n - 2$ 、 $0 \leq P_b \leq 1.5 \text{ mW}$ 、 P_e / P_w 比は 0.3 以上 0.6 以下の範囲にあるものとし、 1 m/s 以上 10 m/s 以下の範囲にある 1 つ以上の特定の線速度において、 $\alpha_1 = 0.3 \sim 0.9$ 、 $\alpha_1 \geq \alpha_i = 0.2 \sim 0.5$ ($2 \leq i \leq m$)、 $\alpha_i + \beta_{i-1} = 1.0$ ($3 \leq i \leq m$)、 $\beta_m = 0.3 \sim 1.5$ であることを特徴とする請求項 1 の光学的情報記録用媒体に対する請求項 20 に記載の光記録方法。

【請求項 22】 波長 600 から 680 nm 、開口数 NA が 0.55 以上 0.65 以下の対物レンズによって集束されたレーザー光ビームを該基板を介して記録層面に照射し、最短マーク長 $0.35 \sim 0.45 \mu\text{m}$ となるようにマーク長変調された、非晶マークをオーバーライトする光記録方法であって、 n として 1 から 14 までのいずれかの整数をとり、 $m = n - 1$ 、 P_b は線速によらず一定とし、 P_e / P_w 比は 0.4 以上 0.6 以下の範囲にあつて線速に応じて変化しうるものとし、 $3 \sim 4 \text{ m/s}$ の範囲にある 1 倍速 v においては、 $\alpha_1 = 0.3 \sim 0.8$ 、 $\alpha_1 \geq \alpha_i = \alpha_c = 0.2 \sim 0.4$ ($2 \leq i \leq m$)、 $\alpha_2 + \beta_1 \geq 1.0$

、 $\alpha_i + \beta_{i-1} = 1.0$ ($3 \leq i \leq m$)、 $\beta_m = 0.3 \sim 1.0$ とし、 $6 \sim 8 m/s$ の範囲にある2倍速 $2v$ においては $\alpha'_1 = 0.3 \sim 0.8$ 、 $\alpha'_1 \geq \alpha'_i = \alpha'_c = 0.3 \sim 0.5$ ($2 \leq i \leq m$)、 $\alpha'_i + \beta'_{i-1} = 1.0$ ($2 \leq i \leq m$)、 $\beta'_m = 0.3 \sim 1.0$ 、かつ、 $\alpha'_c > \alpha_c$ とし、 v 及び $2v$ における Pw をそれぞれ Pw_1 、 Pw_2 とするととき Pw_1/Pw_2 比が 0.8 以上 1.2 以下であることを特徴とする請求項3の光学的情報記録用媒体に対する請求項20に記載の光記録方法。

【請求項23】 ディスク状記録媒体の記録領域最内周及び最外周での線速度がそれぞれ $2 \sim 4 m/s$ 及び $6 \sim 10 m/s$ になるような一定の角回転速度で回転させ、半径によって区切られた複数ゾーンの各ゾーン内の平均線速度に応じて記録密度がほぼ一定となるようにクロック周期 T を変化させる記録方法であって、 $m = n - k$ はゾーンによらず一定として外周部から内周部へいくほど $\theta = Pb/Pc$ 及び、もしくは、 α_i のうちの少なくとも一つを単調に減少させることを特徴とする請求項1に記載の光学的情報記録用媒体に対する請求項20に記載の光記録方法。

【請求項24】 記録領域を半径方向に p 個のゾーンに分割し、最内周のゾーンを第1ゾーン、最外周のゾーンを第 p ゾーンとして内周から順にゾーン番号をつけたとき、最内周ゾーン1における平均線速度 $\langle v_1 \rangle_{ave}$ と最外周ゾーン p における平均線速度 $\langle v_p \rangle_{ave}$ の比が $1.5 \sim 3$ であり、第 q ゾーン ($1 \leq q \leq p$ の整数)における最大線速度と最小線速度の比が 1.5 以下であるようにゾーンの幅及び、各ゾーンにおける角速度 ω_q およびクロック周期 T_q を規定されたゾーン記録方式であって、同一ゾーン内では、 ω_q 、 T_q 、 Pc 、 Pb 、 Pw 及び α_i 、 β_i を一定として、第 q ゾーンに記録されるマーク長変調データの基準クロック周期を T_q 、平均線速度を $\langle v_q \rangle_{ave}$ 、最短マークを $n_{min} T_q$ とするととき、最短マークの物理的長さ、 $n_{min} T_q \langle v_q \rangle_{ave}$ が

$$0 < n_{min} \cdot T_q \cdot \langle v_q \rangle_{ave} < 0.5 \mu m$$

であり、 $T_q \cdot \langle v_q \rangle_{ave}$ が $\pm 10\%$ 以下の範囲ですべての q に対して一定であり、かつ、 $m = n - 1$ もしくは $n - 2$ 、 $0 \leq Pb \leq 1.5 mW$ 、 Pc/Pw 比は 0.4 以上 0.6 以下の範囲にあるものとし、 $\alpha_1 = 0.3 \sim 0.9$ 、 α_1

$\geq \alpha_i = 0.2 \sim 0.5$ ($2 \leq i \leq m$)、 $\alpha_i + \beta_{i-1} = 1.0$ ($3 \leq i \leq m$)、 $\beta_m = 0.3 \sim 1.5$ であり、 P_b 、 P_w 、 P_e/P_w 、各 α_i 、 β_1 、 β_m は各ゾーンに応じて可変であり、外周ゾーンから内周ゾーンに移行するに伴い、少なくとも α_i ($2 \leq i \leq m$)は単調に減少することを特徴とする請求項23に記載の光記録方法。

【請求項25】 各ゾーンにおける P_w のうち最大値を $P_{w_{max}}$ 、最小値を $P_{w_{min}}$ とすると、

$$P_{w_{max}}/P_{w_{min}} \leq 1.2, P_e/P_w = 0.4 \sim 0.6, 0 \leq P_b \leq 1.5 \text{ mW}$$

であることを特徴とする請求項24に記載の光記録方法。

【請求項26】 最内周ゾーンの開始位置が半径20から25mmの範囲、再外周ゾーンの終了位置が半径55から60mmの範囲にあり、ディスクを最内周の第1ゾーンにおいて $\langle v_1 \rangle_{ave} = 3 \sim 4 \text{ m/s}$ となるように等角速度で回転させ、波長600から680nm、開口数NAが0.55以上0.65以下の対物レンズによって集束されたレーザー光ビームを該基板を介して記録層面に照射し非晶マークをオーバーライトする光記録方法であって、 n として1から14までのいずれかの整数をとり、 $\omega_q = \omega_0$ 、 $m = n - 1$ 、 P_b 、 P_e/P_w 、 $\beta_m = 0.3 \sim 1.0$ はゾーンによらず一定とし、

第 q ゾーンの中心における平均線速度を $\langle v_q \rangle_{ave}$ 、第 q ゾーンにおける記録データのクロック周期を T_q とすると、

$$\langle v_q \rangle_{ave} \cdot T_q = \text{一定}$$

となるように、ゾーンに応じて T_q を変化させ、かつ、

ゾーン q における v_q の最大値と最小値を、 $\langle V_q \rangle_{max}$ 、 $\langle V_q \rangle_{min}$ とすると、

$$(\langle v_q \rangle_{max} - \langle v_q \rangle_{min}) / (\langle v_q \rangle_{max} + \langle v_q \rangle_{min}) < 10\%$$

となるようにゾーンの幅が決定され、

最内ゾーン（第1ゾーン）においては、

$$\alpha_1^1 = 0.3 \sim 0.8, \alpha_1^1 \geq \alpha_i^1 = \alpha_c^1 = 0.2 \sim 0.4 \quad (2 \leq i \leq m)$$

$$, \alpha_2^1 + \beta_1^1 \geq 1.0, \alpha_i^1 + \beta_{i-1}^1 = 1.0 \quad (3 \leq i \leq m) \text{ とし、}$$

最内ゾーン（第 p ゾーン）においては、

$\alpha^p_1 = 0.3 \sim 0.8$ 、 $\alpha^p_1 \geq \alpha^p_i = \alpha^p_c = 0.3 \sim 0.5$ ($2 \leq i \leq m$)、 $\alpha^p_i + \beta^p_{i-1} = 1.0$ ($2 \leq i \leq m$)、

かつ、 $\alpha^p_c > \alpha^1_c$ とし、

その他のゾーンにおいては、 $Pw_{\min} \leq Pw \leq Pw_{\max}$ 、 $\alpha^1_c \leq \alpha^q_c \leq \alpha^p_c$ 、かつ、 α^q_1 は α^1_1 と α^p_1 の間の値を補間して用いることを特徴とする請求項3に記載の光学的情報記録用媒体に対する請求項25に記載の光記録方法。

【請求項27】 $\alpha^1_1 < \alpha^p_1$ かつ $\beta^1_1 > \beta^p_1$ であって、第 q ゾーンにおいては、 α^q_1 及び β^q_2 に対して、 $\alpha^1_1 \leq \alpha^q_1 \leq \alpha^p_1$ 、 $\beta^1_1 \geq \beta^q_1 \geq \beta^p_1$ となるように補間した値を用いることを特徴とする請求項25または26に記載の光記録方法。

【請求項28】 Pb 、 Pe/Pw 比、 β_1 、 β_m はゾーンによらず一定であり、 α_1 、 α_c のみをゾーンに対応して変化させることを特徴とする請求項26もしくは27に記載の光記録方法。

【請求項29】 少なくとも Pe/Pw 比、 Pb 、 Pw 、 β_m 、 (α^1_1, α^p_1) 、 (α^1_c, α^p_c) の数値があらかじめ基板上に、凹凸ピット、あるいは、溝変形信号として記載されていることを特徴とする請求項1に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項30】 凹凸ピットもしくは溝変形によりアドレス情報をあらかじめ基板上に記載した請求項1に記載の光学的情報記録用媒体であって、少なくとも該アドレス情報中に、該アドレスにおいて適当な α_1 及び α_c に関する情報を含むことを特徴とする請求項1に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項31】 記録領域を半径方向に均等な幅を有する p 個のゾーンに分割し、ゾーン数 p が200以上の整数であって、半径位置によらず等角速度 ω_0 で回転しながら記録を行う請求項1に記載の光学的情報記録用媒体であって、基板上に形成された溝蛇行信号の基準周期が各ゾーン毎に変化し、第 q ゾーンにおける平均線速度を $\langle v_q \rangle_{ave}$ 、該溝蛇行の第 q ゾーンにおける周期を T_q とするとき、

$$\langle v_q \rangle_{ave} \cdot T_q = \text{一定}$$

となっていることを特徴とする光学的情報記録用媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、書き換え可能な相変化媒体を利用した高密度な光ディスクの1ビームオーバーライト時における線速度依存性および記録パワー依存性の改善に関する。特に、従来省みられることのほとんどなかった、 $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ 共晶点近傍組成をベースとする合金記録層を用いて、 $0.5\mu\text{m}$ 未満の最短マーク長を含むマーク長変調記録を実現するための光学的情報記録用媒体及び光記録方法に関する。より具体的には、いわゆるDVDディスクと再生互換を有し、その標準再生速度 3.5m/s から倍速である 7m/s を含む広い線速範囲で、1ビームオーバーライト可能であり、かつ1万回以上オーバーライトしても劣化を示さない、書き換え型DVDディスクに使用可能な光学的情報記録用媒体及び光記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、情報量の増大に伴い高密度でかつ高速に大量のデータの記録・再生ができる記録媒体が求められているが、光ディスクはまさにこうした用途に応えるものとして期待されている。

光ディスクには一度だけ記録が可能な追記型と、記録・消去が何度でも可能な書き換え型がある。

【0003】

書き換え型光ディスクとしては、光磁気効果を利用した光磁気記録媒体や、可逆的な結晶状態の変化に伴う反射率変化を利用した相変化媒体があげられる。

相変化媒体は外部磁界を必要とせず、レーザー光のパワーを変調するだけで記録・消去が可能であり、記録・再生装置を小型化できるという利点を有する。光強度変調と一定磁界で記録・消去可能な光磁気媒体も存在するが、実用上8~10層の多層構成が必要で製造コストがかさむ。

【0004】

相変化媒体では、さらに、現在主流の800nm程度の波長での記録消去可能な媒体から、特に記録層等の材料を変更することなく短波長光源による高密度化が可能であるといった利点を有する。

このような、相変化型の記録層材料としては、カルコゲン系合金薄膜を用いることが多い。

【0005】

例えば、GeSbTe系、InSbTe系、GeSnTe系、AgInSbTe系合金が過去検討されてきた。しかしながら、現在実用に供されているのは、GeTe-Sb₂Te₃ 疑似2元合金に過剰のSbを添加した系、特に、Ge₁Sb₂Te₄ もしくはGe₂Sb₂Te₅ 金属間化合物近傍の組成であるか、(AgIn)_{0.1}Sb_{0.6}Te_{0.3} 近傍の組成である。一部に、これら合金に微量の添加元素を加えたもの合金も実用化されているようである。

【0006】

現在、実用化されている書換可能相変化型記録媒体では、未記録・消去状態を結晶状態とし、非晶質のビットを形成する。

非晶質ビットは記録層を融点より高い温度まで加熱し、急冷することによって形成される(特開昭49-18538号公報)。

記録層のこのような加熱処理による蒸発・変形を防ぐため、通常は、記録層の上下を耐熱性でかつ化学的にも安定な誘電体保護膜で挟みこむ。

【0007】

記録過程においては、この保護層は記録層からの熱拡散を促し過冷却状態を実現して非晶質ビットの形成にも寄与している。

さらに、上記サンドイッチ構造の上部に金属反射層を設けた4層構造とすることで、熱拡散をさらに促し、非晶質ビットを安定に形成せしめるのが普通である。

【0008】

消去(結晶化)は、記録層の結晶化温度よりは高く、融点よりは低い温度まで記録層を加熱して行う。

この場合、上記誘電体保護層は、記録層を固相結晶化に十分な高温に保つ蓄熱

層として働く。

いわゆる1ビームオーバーライト可能な相変化媒体においては、上記、消去と再記録過程を1つの集束光ビームの強度変調のみによって行うことが可能である (Jpn. J. Appl. Phys., 26 (1987), suppl. 2 6-4, pp. 61-66)。1ビームオーバーライト可能な相変化媒体では、記録媒体の層構成及びドライブの回路構成が簡単になる。このため、安価で高密度な大容量記録システムとして注目されている。また、わずか4層で光強度変調のみでオーバーライトできるという相変化媒体の特徴は、媒体コストを安価にする面からも好ましい特性である。

【0009】

近年、書換可能コンパクトディスク (CD-Rewritable、CD-RW) が提唱されている (Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35 (1996), pp 500-501、あるいは、相変化光記録シンポジウム予稿集、1995年、41-45ページ)。

CD-RWでは、70%以上という高反射率まで含めた互換性は困難であるものの、15~25%の範囲内では、記録信号及び溝信号の点で互換性が確保でき、少なくとも、反射率の低いことをカバーするための増幅系を再生系に付加すれば、現行CDドライブ技術の範疇で互換性を確保できる。このように、反射光強度のみで信号の検出ができるために再生信号のSNが高く、比較的安価な再生回路で再生専用ディスクとの互換性がとれるのも相変化媒体の特徴である。市場にはむしろROMドライブの方が、圧倒的に多数普及しているから、それらとの再生互換を取りやすいことも重要である。

【0010】

さらに、CDを高密度化したデジタル・ビデオ・ディスク (DVD) においても再生専用タイプに引き続いて、記録可能型あるいは書き換え可能タイプも提案されている。再生専用タイプと互換性を取りつつ、再生型と記録型が同じ記録容量を有することが理想的である。しかしながら、再生専用タイプで規定された容量である4.7GB (トラックピッチ0.74 μ m、最短マーク長0.4 μ m) と同等の記録密度での、オーバーライト可能な相変化媒体は、今だ、実用化の

域に達せず、もちろん、それ以上の高密度化、特に、最短マーク長の短縮の目処は得られていない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

従来、オーバーライト可能な相変化媒体としては、初期化が容易で消去のための再結晶化速度が速い金属間化合物組成近傍の材料、あるいはその擬似2元合金のみが、実用的な特性を示すと考えられていた（文献Jpn. J. Appl. Phys., vol. 69 (1991), 2849ページ、あるいはSPIE, Vol. 2514 (1995), pp 294-301等）。特に、GeSbTe系3元合金については、近年、GeTe-Sb₂Te₃擬似2元合金近傍組成のみが注目され実用化されてきた。こうした動向は、例えば1991年より毎年開催されている、「相変化光記録研究会メモリシンポジウム」の発表論文（予稿集に掲載されている）に顕著にあらわれている。この擬似2元合金系は基本的に金属間化合物の特徴である、相分離を伴わない結晶化を特徴とするため、結晶成長速度が速く、また、準安定な正方晶系の結晶粒が成長する。これらの結晶粒は粒界が明確かつ大きさがふぞろいで、その方位により光学異方性が顕著なため光学的なホワイトノイズを生起しやすい。また、非晶質マークの周囲に粒径および光学特性のことなる結晶粒が成長しやすいために、再結晶化されていても消え残りとして検出されやすいと言う問題点があった。消え残りあるいは記録時に非晶質マーク周辺にできる不均一な再結晶化により、特に、最短マーク長が0.6 μm未満となるような高密度でのマーク長記録や、概ね5~6 m/s以上の高線速度でのオーバーライトでは、ジッタが高くなって、クロック周期の10%未満にするのは困難である。より具体的には、最近開発された書き換え型DVDの規格で0.6 μmマーク長が採用されている（日経エレクトロニクス、1997年10月6日号、pp 307-319及び同誌1997年10月20日号、pp 167-186）が、これをより高密度にするため、赤色レーザー光源と高NAの光学系を用い、最短マーク長を縮めていくと、急激にジッタが増加することが、本発明者ら及び他の研究者の検討により明らかとなりつつある（第7回相変化光記録研究会予稿集（1995）、pp 35-40）。改善策として、結晶状態と非晶

質状態の光エネルギーの吸収効率をほぼ同じか、結晶状態の方がより光エネルギーを吸収するようにする、いわゆる吸収率補正を行うことが提案されている（S P I E, V o l. 2 5 1 4 (1995), p p 3 1 9 - 3 2 8、A p p l. P h y s. L e t t., V o l. 6 4 (1994), p p 1 6 1 3 - 1 6 1 4）。しかしながら、従来の下部保護層／記録層／上部保護層／反射層という4層構成に対して、通常は反射率の高い結晶状態の記録層に吸収される光エネルギー A_c は、反射率の低い非晶質状態の記録層に吸収されるエネルギー A_a より小さくなる。特に、高密度化のために赤色、あるいは青色レーザー光を光源として用いた場合、 $GeTe-Sb_2Te_3$ 疑似2元合金記録層では、複屈折率の波長依存性のために（具体的には短波長ほど n が小さく k が大きくなる）、 $A_c > A_a$ なる条件を達成することはいっそう困難になる。この関係を達成するには、光吸収性の層を少なくとも1層追加して、非晶質状態における光吸収の一部をこの吸収層で奪うことにより、 $A_c < A_a$ なる条件を達成する必要がある。具体的には、 Au や Si が下部保護層と基板の間や上部保護層上に挿入されたりする（J p n. J. A p p l. P h y s., v o l. 3 7 (1998), p p 3 3 3 9 - 3 3 4 2、J p n. L. A p p l. P h y s., V o l. 3 7 (1998), p p 2 5 1 6 - 2 5 2 0）。しかしながら、このような層構成は、 Au や Si 吸収層の耐熱性や密着性に問題があり、繰り返しオーバーライトに対して微視的変形や剥離などの劣化が顕著である。また、剥離等を生じやすいために経時安定性もそこねる。すなわち、従来の4層構成というコストパフォーマンスに優れた層構成を維持しながら、高密度化を達成することは、少なくとも、 $GeTe-Sb_2Te_3$ 疑似2元系合金記録層では困難になりつつある。

【0012】

$GeTe-Sb_2Te_3$ 系記録層に対抗しうるものとして、近年、 $AgInSbTe$ 4元系記録層において、従来の4層構成で（吸収率補正をすることなく）、最短マーク長 $0.5\mu m$ 未満の高密度マーク長記録においても、クロック周期10%未満の良好なオーバーライト特性が得られている（第9回相変化光記録研究会予稿集 p p 6 5 - 7 0、p p 7 1 - 7 5）。

【0013】

上記AgInSbTe 4元系記録層は、40dBにも及ぶ高消去比が得られることが特徴であるが、本来カルコパイライト合金であるAgInTe₂やAgSbTe₂の混相材料としてとらえられてきた(Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32 (1993), pp 5241-5247)。しかしながら、高SN比、高消去比及びオーバーライト耐久性の両方を満足する組成範囲は極めて狭く、上記に開示された、いわゆるカルコパイライト組成近傍では、数回のオーバーライトでは高消去比が得られるものの、繰り返しオーバーライトによる偏析のために、消去比が急激に悪化したり、結晶化速度や非晶質形成能が変化して、安定した特性が得られないという問題があった。

【0014】

本発明者らの検討によれば、上記、短マーク特性にすぐれ、かつ、少なくとも1000回のオーバーライト後にも良好な特性を示す組成は、結局、Sb_{0.7}Te_{0.3}共晶に高々15%程度のAgとInを添加したものであることがわかった。すなわち、この4元系材料は、カルコパイライト系材料あるいはAgSbTe₂やAgInTe₂系材料の混相というよりも、Sb_{0.7}Te_{0.3}共晶系をベースとし、特性改善のためにAg, Inを添加した系であると見なすべきであるとの結論に達した。同時にSb_{0.7}Te_{0.3}共晶点近傍の組成に、添加すべき元素を工夫すれば、AgInSbTe系と同等以上の特性が得られると考えられた。

【0015】

ここで、従来、共晶組成近傍の合金材料は非晶質形成能は高いものの、結晶化の際に相分離を伴うため、100nsec未満の短時間の加熱では結晶化できず、オーバーライト可能な光記録媒体の記録層としては不適當であると考えられてきた(文献 Appl. Phys. Lett., vol. 49 (1986), 502ページ等)。特に、GeTe共晶合金に注目した場合、Te_{0.85}Ge_{0.15}共晶組成近傍及びGeを他元素で置換した系では1μ秒未満で高速消去可能であり、かつ、1ビームオーバーライト可能な実用的な記録再生特性は得られていない(前記文献、及びJ. Appl. Phys., 60 (1986), pp 4319-4322)。

【0016】

一方、 $\text{Sb}_{0.7}\text{Te}_{0.3}$ 共晶組成近傍では、反射率変化のみをモニタした極めて初歩的な方法であるけれども、 $\text{Sb}_x\text{Te}_{1-x}$ ($0.58 < x < 0.75$) 2元合金が結晶-非晶質状態間で繰り返し記録消去可能であることは米国特許5015548号明細書(1991年5月14日)でも開示されている。また、必ずしも $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ 共晶点組成を含まないがSbリッチなSbTe 2元系における記録消去特性については、山崎らの先駆的研究もある(Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 28 (1989), pp. L1845-L1847, L1985-L1987、特開平1-303644号公報)。この $\text{Sb}_{0.7}\text{Te}_{0.3}$ 共晶点組成もしくはSbリッチな $\text{Sb}_{0.7}\text{Te}_{0.3}$ 共晶2元系に第3元素を添加した例として、特開平1-100745号公報、同1-100746号公報、同1-100747号公報、同1-100748号公報、同1-115685号公報、同1-251342号公報、同1-3030643号公報、同3-71887号公報、同4-28587号公報があげられる。これら一連の特許は上記山崎らの研究に触発されたものと考えられるが、必ずしも $\text{Sb}_{0.7}\text{Te}_{0.3}$ 共晶組成に注目したものではなく、結果として、上記組成付近を包含している場合もある。よって、 $\text{Sb}_{0.7}\text{Te}_{0.3}$ 共晶組成特有の問題点である初期化の困難さや、経時安定性の不十分さを解決してより信頼性の高い実用的な媒体を形成する方法、及び、共晶点近傍組成において特に問題となる偏析を生じにくい特定の添加元素の組み合わせ、及び適量に関しては開示されていない。

【0017】

それ以後 $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ 共晶組成近傍の相変化媒体に関しては上記AgInSbTe 4元系もしくはこれにさらに添加元素を添加した系(特開平6-60419号公報、同7-272319号公報、同8-267926号公報等)以外は、実用化にむけての進展はなかった。これらの系では、低融点金属であるIn及びGaもしくはその化合物が繰り返しオーバーライトで偏析しやすく、繰り返しオーバーライト耐久性は通常1000回程度、高々数千回とされており、一方、Inが少なすぎると結晶化温度が低下して非晶質マークの経時安定性に不都合が生じるなど、必ずしも扱いやすい材料とはいえなかった。また、本質的に共晶組成がベースであるから、繰り返しオーバーライトにおいて偏析を生じやすいという問

題点があるため、添加元素の組み合わせおよび量には細心の注意を要する。

【0018】

$\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ を母体とする3元以上の合金系には、さらに未知の限定的組み合わせ及び組成があり、一層の改善が得られることが期待されるが、その発見には通常の多元合金材料の場合と同じく、きわめて多大な労力を必要とする。また、ともすれば偏析を生じやすく、また初期化の困難な材料になりがちで、最短マーク長 $0.5\mu\text{m}$ 未満の高密度マーク長記録において、実用的特性を得られる合金組成を見出すことは容易なことではなかった。さらにまた、いわゆるDVDと再生互換をとれるほどの高品質の信号のオーバーライトをDVDと同等以上の記録密度で実現するためには、記録層材料、組成を注意深く選定するとともに、層構成、記録方法にも十分な注意を払わねばならないが、これらの要因をすべて吟味し、具体的にDVDと同等以上の記録密度と再生互換性を満足し、かつ、繰り返しオーバーライト耐久性と経時安定性をすべて満足する実用的相変化媒体は実現されていない。

【0019】

【課題を解決するための手段】

本発明の要旨は、基板上に記録トラックピッチ $0.8\mu\text{m}$ 未満の光ビーム案内用の溝を設け、さらに少なくとも、膜厚が 50nm 以上の下部保護層、膜厚が 10nm 以上 25nm 以下で GeSbTe 3元状態図において $(\text{Sb}_{0.7}\text{Te}_{0.3})$ と Ge を結ぶ直線A、 $(\text{Ge}_{0.03}\text{Sb}_{0.68}\text{Te}_{0.29})$ と $(\text{Sb}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})$ を結ぶ直線B、 Ge の含有量が10原子%で一定となる直線C、さらに $(\text{Sb}_{0.8}\text{Te}_{0.2})$ と Ge を結ぶ直線Dの4本の直線で囲まれた（境界上を含む） GeSbTe 合金薄膜からなる相変化型記録層、膜厚が 5nm 以上 30nm 未満の上部保護層、膜厚が 40nm 以上 300nm 未満で体積抵抗率が20以上 $150\text{n}\Omega\cdot\text{m}$ 以下の反射層をこの順に設け、最短マーク長が $0.5\mu\text{m}$ 未満のマーク長変調された非晶質マークの記録・再生・消去を行う書き換え可能な光学的情報記録用媒体である。

【0020】

さらに、上記光学的情報記録用媒体を用い、線速度 1m/s 以上 10m/s 以

下の範囲内の特定の速度、もしくは少なくとも 3 m/s から 8 m/s を含む複数の線速度において非晶質マークを形成してマーク長変調記録する際に、マーク間では非晶質マークを再結晶化しうる消去パワー P_e を照射し、長さ nT (n は自然数) のマークを形成する際には、時間 nT を

$$\alpha_1 T, \beta_1 T, \alpha_2 T, \beta_2 T, \dots, \alpha_m T, \beta_m T,$$

ただし、 T は基準クロック周期、 $m = n - k$ ($k = 0, 1$, もしくは 2)、 $\alpha_1 = 0.1 \sim 0.9$ 、 $\alpha_i = 0.1 \sim 0.5$ ($2 \leq i \leq m-1$)、 $\beta_1 = 0.5 \sim 1.0$ 、 $\beta_i = 0.5 \sim 0.9$ ($2 \leq i \leq m$)、かつ $\alpha_i + \beta_{i-1} = 0.5 \sim 1.5$ で一定 ($3 \leq i \leq m$) のように分割し、 $\alpha_i T$ ($1 \leq i \leq m$) なる時間に記録層を溶融させるにたる記録パワー P_w を照射し、 $\beta_i T$ ($1 \leq i \leq m$) なる時間には、 $0 \leq P_b \leq 0.2 P_e$ (ただし、 $\beta_m T$ においては、 $0 \leq P_b \leq P_e$ もしくは $0 \leq \beta_m < 1.5$ となりうる) なるバイアスパワー P_b を照射し、かつ、 $\sum \alpha_i < 0.4 n$ であることを特徴とする光記録方法である。

【0021】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、 $\text{Sb}_{0.7}\text{Te}_{0.3}$ に Ge を加えた 3 元合金に注目し、従来の説にとらわれず共晶組成近傍の結晶化／非晶質化特性につき、より高密度記録に適した光ディスク評価機を用い、マーク長記録への適性の観点から再検討を行った。

その結果、図1の4本の直線A、B、C、Dに囲まれた極めて限定的組成範囲を選択的に用いることが、好ましいことがわかったのである。すなわち、GeSbTe3元状態図において、 $(\text{Sb}_{0.7}\text{Te}_{0.3})$ とGeを結ぶ直線A、 $(\text{Ge}_{0.03}\text{Sb}_{0.68}\text{Te}_{0.29})$ と $(\text{Sb}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})$ を結ぶ直線B、Geの含有量が10原子%で一定となる直線C、さらに $(\text{Sb}_{0.8}\text{Te}_{0.2})$ とGeを結ぶ直線Dの4本の直線に囲まれた（境界上を含まない）組成範囲の記録層である。この記録層に後述の層構成及び記録パルスストラテジーを用いることにより、最短マーク長0.5 μm 未満の高密度マーク長変調記録が可能になる。

【0022】

ここで、本願において特に $\text{Ge}_x(\text{Sb}_y\text{Te}_{1-y})_{1-x}$ （ただし、 $x=0.04\sim0.10$ 、 $y=0.72\sim0.80$ ）（境界上を含まない）にある組成は、既存の再生専用DVDと同じ容量でかつ既存の再生専用DVDドライブにほとんど変更を加えずに再生互換がとれる書き換え型のDVDが実現できる。すなわち、8-16変調マーク長記録（EFM+変調）において最短マーク3Tの長さを0.4 μm あるいは0.35 μm 程度まで短縮しても、良好なジッタが得られ、かつ、既存の再生専用ドライブでそのままトラッキングサーボがかかるほどの十分なサーボ信号がえられることを見出した。その場合には、線速1 m/sから10 m/sのうちの特定の線速度でオーバーライトが可能である。さらに、 $\text{Ge}_x(\text{Sb}_y\text{Te}_{1-y})_{1-x}$ （ただし、 $x=0.045\sim0.075$ 、 $y=0.74\sim0.78$ ）なる組成（境界上を含まない）を用いると、特に8 m/s以上の高線速で上記のような高品質、高密度のオーバーライトが可能であり、かつ、記録パルスストラテジーを後述のように線速に応じて変化させることで、少なくとも3~8 m/sを含む広い線速範囲において良好なオーバーライトが可能になる。

【0023】

$\text{Sb}_{0.7}\text{Te}_{0.3}$ に対して、Ge添加量10原子%以下の $\text{Sb}_{0.7}\text{Te}_{0.3}$ 共晶点近傍では、Sb/Te比が大きいほど結晶化速度が速くなる傾向がある。これは、過剰のSbはSbクラスタとして、析出し再結晶化過程において結晶核として働くからである。そして、 $\text{Sb}_{0.7}\text{Te}_{0.3}$ より過剰のSbがなければ消去性能不十分でオーバーライト不可能であった。特に7~8 m/s以上での記録に

はSb/Te比が0.74以上であることが望ましい。また、初期化時において核生成がほとんどないため、初期化が困難で生産性が非常に悪い。しかしながら、 $Sb_{0.7}Te_{0.3}$ 共晶2元合金で単に、Sb量を増やしていくと、結晶化速度が速くなるのと引き替えに、結晶化温度も低下し、非晶質マークの経時安定性を損ねるので、 $(Sb_{0.8}Te_{0.2})$ とGeを結ぶ直線Dよりも過剰のSbは含まれるべきではない。直線DよりSbリッチの組成については、さらに、3m/s前後の低線速での記録に適さないこと、及び、形成された非晶質マークが短時間の再生光レーザーパワー（約1mW程度）照射で消えてしまうことも見いだした。また、直線AとDで規定された過剰のSb量の範囲においては、SbTe2元のままでは結晶化温度が低い上に、過剰Sbの結晶核が存在して非晶質マークが不安定になりすぎるので、過剰Sb量が多いほどGeを添加して、Geの4配位結合によりネットワークを形成させて結晶成長速度を制御する。結果として結晶化温度は上昇し、経時安定性が増す。直線Bはこの条件を規定している。さらにまた、Ge含有量が10原子%より多くなるとマーク長記録時のジッタが悪化するし、繰り返しオーバーライトによって高融点のGe化合物、とくにGeTeが偏析しやすくなり、また、成膜直後の非晶質膜の結晶化が極めて困難になるので好ましくなく、直線Cによってこの条件を規定している。

【0024】

さて、本発明は基本的に $Sb_{0.7}Te_{0.3}$ 共晶点近傍で過剰のSbを含むことが大前提であるから、 $(Sb_{0.7}Te_{0.3})$ とGeを結ぶ直線AよりSbプアな組成は、どれほど本発明組成と近接していようと全く異質であり、相容れない。この意味で直線Aを限界とするGeSbTe3元、もしくはこの3元組成を母体として添加元素を含有する記録層組成に関する特開昭61-258787号公報、同62-53886号公報、同62-152786号公報、特開平1-63195号公報、同1-211249号公報、同1-277338号公報に記載の記録層組成とは明確に一線を画するものである。これらの発明はむしろ Sb_2Te_3 金属化合物組成を主体として、その外縁として直線Dを使用しているに過ぎない。さらに、GeTe- Sb_2Te_3 擬似2元合金系では、過剰のSbは結晶化速度を遅らせるという本発明と全く逆の効果があり、5m/s以上の高線速での

オーバーライトでは、この $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ の直線上、特に $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 組成に過剰の Sb を含ませることはむしろ有害でしかない。すなわち、これら $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 擬似2元合金近傍組成の先願は、たとえ GeSbTe_3 元合金であっても本発明と全く異質であり、前記で明らかにしたように、 $0.5\mu\text{m}$ 未満の最短マークを含む高密度マーク長記録において困難な技術的課題に直面している。

【0025】

ここで、過剰な Sb を含む $\text{Sb}_{0.7}\text{Te}_{0.3}$ 近傍で Ge を含む第3元素を選択的に加えた先願としては、本発明者らが知る限り、まず、本願記録層組成を包含しうるものとして、特開平1-100745号公報（図2（a）組成範囲 α ）、特開平1-303643号公報（図2（a）組成範囲 β ）に記載された組成があげられる。特開平1-100745号公報では $\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_x$ 母体組成において $0.10 \leq x \leq 0.80$ という極めて広範囲を含有しており、 $\text{Sb}_{0.7}\text{Te}_{0.3}$ より Sb 過剰な領域のみを利用するという本願の根本思想そのものが見当たらないので、少なくとも本願のような組成限定を示唆する根拠は全く記載されていないと言って良い。特開平1-303643号公報は、本願記録層組成を包含するが、すなわち、 Sb が直線Dを越えて過剰に含まれることの弊害については触れられていない。また、いずれの場合も Ge が直線Cを越えて過剰に含まれることの弊害については触れられていない。

【0026】

以下では、本発明と一部において組成範囲の一致する GeSbTe 合金組成にかかわる先願との差異について述べる。図2（b）に示されるように、特開平1-115685号公報（組成範囲 γ ）、同1-251342号公報（組成範囲 δ ）、同3-71887号公報（組成範囲 ϵ ）及び同4-28587号公報（組成範囲 η ）があるが、本発明はこれらの組成範囲のいずれにも完全には包含されない組成を中心とする。このうち特開平1-115685号公報では図1の組成範囲 γ を母体として Au 、 Pd を添加しても良いことになっているが、本願発明ではあえてその母体となる3元組成との比較も明らかにする。

【0027】

特開平 1-115685 号公報（組成範囲 γ ）は、本発明では実質的に直線 A 及び B によって排除されている。本先願では具体的には、 4 m/s 、 1.75 MHz 、デューティー 50% の方形波（約 $1.1\text{ }\mu\text{m}$ マーク長相当）での記録と DC 消去しか考慮されておらず、1 ビームオーバーライトでより短マークを含むマーク長変調記録に適用するには不適當な条件下で最適組成を検討したため、本発明と最適組成にずれが生じたと考えられる。

【0028】

本発明者らの検討によれば、本発明と組成範囲 γ が重複するような Ge 含有量が 3 原子% から 5 原子% にかけての領域では、3 元でも用いることはできるが、オーバーライト時の結晶化速度を劣化させずに、経時安定性を増すために、V, Nb, Ta, Cr, Co のいずれかの元素のうちの一つを、1 原子% 以上 8 原子% 未満添加して用いることがより好ましい。SbTe に対する、これら元素と Ge の合計の添加量は全部で 15 原子% 未満であることが望ましい。

【0029】

特開平 1-251342 号公報（組成範囲 δ ）では、 $\text{Sb}_{0.7}\text{Te}_{0.3}$ 共晶に Ge を概ね 10 原子% 以上添加した系を主体とする極めて Ge リッチな GeSbTe 系であるが、本発明では実質的には直線 C によって排除されている。組成範囲 δ のうち Ge が 10 原子% より多く含まれる組成では、前述のように結晶化速度が遅く、特に成膜後の記録層を結晶化させる初期化操作が困難であるために、生産性が低く実用に供されないという深刻な問題ある。特開平 1-251342 号公報においては、この結晶化速度の問題を克服するために、あえて結晶核となる Au, Pd を別途添加していると記載されているが、本願のように直線 C より Ge が少ない領域では、あえてその必要性を認めなかった。一つには、後述のように初期化技術に工夫を凝らしたためである。一方、同公知文献においては、Ge の量が 10 原子% より少ないと、十分な光量変化が得られないとしているが、本発明においては、保護層、反射層を含む層構成を最適化すれば後述のように変調度 60% 以上という非常に大きな光量変化が得られることを確認しており、上記の指摘は必ずしも当を得たものでないことを確認している。

【0030】

特開平3-71887号公報（組成範囲ε）では、Ge 5原子%以上を主体としているが、Ge 10原子%以上の領域は上記と同じ理由により直線Cによって排除されており、少なくとも、本発明ではより限定的な組成のみを用いている。また、Geが5～10原子%の範囲は、同公知文献において特に好ましいとされる範囲には含まれておらず、本発明組成範囲を限定して好適に用いるという発想はなんら開示されていない。同公知文献では、単に結晶化温度と照射パルス幅一定の静的消去による消去性能に注目したため、本発明と最適組成域が異なってきたものと考えられる。

【0031】

特開平4-28587号公報（組成範囲η）においても、本発明組成範囲の一部を含有するものであるが、極めてSbリッチおよびGeリッチな組成を含有しており、本発明者では実質的に $Sb_{0.8}Te_{0.2}$ とGeを結ぶ直線Dにより排除されている。

さらに、いずれの場合も当時の技術水準として、最短マーク長 $0.5\mu m$ 未満となるような高密度なマーク長記録に関わる高度な技術的課題は明らかにされてはおらず、そのためのさらなる最適組成の限定、層構成や記録方法の改善についてはいっさい明らかにされてはいない。前述のように、今日まで実用化にいたらず、本願発明の組成限定、層構成、記録方式を待たなければならなかったのである。本発明ではそのような高密度のマーク長記録に適し、かつ、経時安定性、繰り返しオーバーライト耐久性、生産性のいずれにもすぐれた限定的組成について検討を行った結果到達したものであり、少なくとも上記公知文献にくらべて質的に飛躍的な改善をもたらす発明である。

【0032】

以下では、最短マーク長 $0.5\mu m$ 未満の高密度マーク長記録、及び $2m/s$ から $10m/s$ の特定の線速度、もしくは、少なくとも $3.5m/s$ から $8m/s$ をカバーする線速範囲でオーバーライト可能な媒体を実現するために、上記記録層組成と組み合わせるべき層構成及び記録方法について述べる。特に、いわゆるDVDと再生互換を維持できるように必要な要件について述べる。

【0033】

まず、本発明に用いられるような相変化媒体の構造及び記録法について説明する。本発明の光学的記録用媒体は、基板には、ポリカーボネート、アクリル、ポリオレフィンなどの透明樹脂、あるいは透明ガラスを用いることができる。

なかでも、ポリカーボネート樹脂はCDにおいて最も広く用いられている実績もあり、安価でもあるので最も好ましい。

【0034】

相変化型記録層は、その上下を保護層で被覆されていることが望ましい。

さらに望ましくは図3に示すように、基板1／下部保護層（誘電体）2／記録層3／上部保護層（誘電体）4／反射層5の構成を有し、その上を紫外線もしくは熱硬化性の樹脂で被覆（保護コート層6）されていることが望ましい。

記録層3、保護層2、4、反射層5はスパッタリング法などによって形成される。

【0035】

記録膜用ターゲット、保護膜用ターゲット、必要な場合には反射層材料用ターゲットを同一真空チャンバー内に設置したインライン装置で膜形成を行うことが各層間の酸化や汚染を防ぐ点で望ましい。

記録時の高温による変形を防止するため、基板表面には下部保護層2が、記録層3上には上部保護層4が設けられる。上部保護層4は記録層3と反射層5の相互拡散を防止し、記録層の変形を抑制しつつ、反射層5へ効率的に熱を逃すという機能を併せ持つ。

【0036】

保護層2、4の材料としては、屈折率、熱伝導率、化学的安定性、機械的強度、密着性等に留意して決定される。一般的には透明性が高く高融点である金属や半導体の酸化物、硫化物、窒化物、炭化物やCa, Mg, Li等のフッ化物を用いることができる。

これらの酸化物、硫化物、窒化物、炭化物、フッ化物は必ずしも化学量論的組成をとる必要はなく、屈折率等の制御のために組成を制御したり、混合して用いることも有効である。

【0037】

繰り返し記録特性を考慮するとこれらの保護層の膜密度はバルク状態の80%以上であることが機械的強度の面から望ましい(Thin Solid Films, 第278巻(1996年)、74~81ページ)。混合物誘電体薄膜を用いる場合には、バルク密度として下式の理論密度を用いる。

【0038】

【数1】

$$\rho = \sum m_i \rho_i \quad (1)$$

m_i : 各成分 i のモル濃度

ρ_i : 単独のバルク密度

【0039】

本発明の媒体の記録層3は相変化型の記録層であり、その厚みは一般的には10nmから100nmの範囲が好ましい。

記録層3の厚みが10nmより薄いと十分なコントラストが得られ難く、また結晶化速度が遅くなる傾向があり、短時間での記録消去が困難となりやすい。

一方100nmを越すとやはり光学的なコントラストが得にくくなり、また、クラックが生じやすくなるので好ましくない。

【0040】

さらに、DVDのような再生専用ROMディスクと互換性をとれるほどのコントラストを得るためには10nm以上25nm以下が好ましい。10nm未満では反射率が低くなりすぎるし、膜成長初期の不均一な組成、疎な膜の影響が現れやすいので好ましくない。一方、25nmより厚いと熱容量が大きくなり記録感度が悪くなるし、結晶成長が3次的になるため、非晶質マークのエッジが乱れジッタが高くなる傾向にある。さらに、記録層の相変化による体積変化が顕著になり繰り返しオーバーライト耐久性が悪くなるので好ましくない。マーク端のジッタ及び繰り返しオーバーライト耐久性の観点からは20nm以下とすることがより望ましい。

【0041】

また、記録層の密度はバルク密度の80%以上、より好ましくは90%以上であることが望ましい。ここでいう、バルク密度とは、もちろん、合金塊を作成し

て実測することもできるが、(1)式において、各成分のモル濃度を、各元素の原子%に、バルク密度を各元素の分子量に置き換えた近似値を用いても良い。

記録層の密度はスパッタ成膜法においては、成膜時のスパッタガス(Ar等の希ガス)の圧力を低くする、ターゲット正面に近接して基板を配置するなどして、記録層に照射される高エネルギーAr量を多くすることが必要である。高エネルギーArはスパッタのためにターゲットに照射されるArイオンが、一部跳ね返されて基板側に到達するものか、プラズマ中のArイオンが基板全面のシーす電圧で加速されて基板に達するもののいずれかである。このような高エネルギーの希ガスの照射効果をatomic peening効果という。一般的に使用されるArガスでのスパッタではAtomic peening効果により、Arがスパッタ膜に混入される。膜中のAr量により、Atomic peening効果を見積もることができる。すなわち、Ar量が少なければ、高エネルギーAr照射効果が少ないことを意味し、密度の疎な膜が形成されやすい。一方、Ar量が多ければ高エネルギーArの照射が激しく、密度は高くなるものの、膜中に取り込まれたArが繰り返しオーバーライト時にvoidとなって析出し、繰り返しの耐久性を劣化させる(J. Appl. Phys., Vol. 78 (1995), pp 6980-6988)。記録層膜中の適当なAr量は、0.1原子%以上、1.5原子%未満である。さらに、直流スパッタリングよりも高周波スパッタリングを用いた方が、膜中Ar量が少なくして、高密度膜が得られるので好ましい。

【0042】

さらに、O, N, S, Seを同時に、0.1原子%以上5原子%未満添加することで、記録層の光学定数を微調整することができる。しかし、5原子%以上では、結晶化速度を低下させ消去性能を悪化させるので好ましくない。

高速消去性能を劣化させずに経時安定性を増すため、Zn, V, Nb, Ta, Cr, Co, Pt、もしくはZrのいずれかの元素のうちの一種を、1原子%以上8原子%未満添加して用いても良い。特に、Ge含有量が3原子%から5原子%にかけての領域では、積極的に添加することが望ましい。

【0043】

SbTeに対する、これら添加元素とGeの合計の添加量は全部で15原子%未満であることが望ましい。過剰に含まれるとSb以外の相分離を誘起するので好ましくない。

Al, Ga, Inには結晶化温度を上昇させると同時に、ジッタを低減させたり、記録感度を改善する効果もあるが、偏析も生じやすいため、Geとあわせた含有量が15原子%未満好ましくは13%未満とすることが望ましい。Agを8原子%未満添加することはやはり記録感度を改善する上で効果が有り、特にGe原子量が5原子%以上の場合に用いれば、効果が顕著である。

しかし、8原子%以上の添加は、ジッタを増加させるので好ましくないし、Geと合わせた添加量が15原子%以上となると偏析を生じやすいため好ましくない。

【0044】

記録層3としては、本発明においては、上記の組成を用いるのであるが、本発明の記録媒体は、成膜後の状態は通常非晶質である。記録層全面を結晶化して、初期化された状態（未記録状態）とする。特にGeを5原子%以上含む組成では、一旦記録層を溶融させ再凝固時に徐冷して結晶化させる溶融再結晶化による初期化が望ましい。本発明記録層は成膜直後には結晶成長の核がほとんどなく、固相での結晶化は困難であるが、溶融再結晶化によれば結晶核が形成されてのち、溶融して高速で再結晶化が促進されるようである。この際、記録層を溶融するのは局所的かつ、1ミリ秒程度以下の短時間に限る。溶融領域が広がったり、溶融時間あるいは冷却時間が長すぎると、熱のために図3に示すような多層構成が破壊されたり、プラスチック基板表面が変形したりして好ましくない。このような熱履歴を与えるには、長軸100-300 μ m、短軸1-3 μ mに集束した、波長600-1000nm程度の高出力半導体レーザー光を照射し、短軸方向を走査軸として、1-10m/sの線速度で走査することが望ましい。同じ集束光でも円形に近いと溶融領域が広すぎるようで、再非晶質化がおきやすく、また、多層構成や基板へのダメージが大きく好ましくない。

【0045】

さて、上記の一般的層構成において、本願発明で特に特徴となり留意される事

項を以下に述べる。本発明記録層と組み合わせて用いられる層構成は、急冷構造と呼ばれる層構成に属する。急冷構造では放熱を促進し、記録層再凝固時の冷却速度を高める層構成を採用することで、再結晶化の問題を回避しつつ、高速結晶化による高消去比を実現する。このため上部保護層膜厚4は一般的には、5 nm以上40 nm未満に選ばれる。特に5 nmより薄いと、記録層溶融時の変形等によって破壊されやすく好ましくなく、また、放熱効果が大きすぎて記録に要するパワーが不必要に大きくなる点でも好ましくない。

【0046】

本発明記録層を用いると最短マーク長0.5 μ m未満の高密度記録において低ジッタを実現できるが、この高密度を実現するために赤色より短波長のレーザーダイオード（波長700 nm未満）を用いた高密度マーク長記録を行う場合には、上記急冷構造に対しても、いっそうの留意が必要になることを本発明者らは下記のように明らかにしてきた。

【0047】

特に波長500 nm未満、 $NA=0.55$ 以上の小さな集束光ビームを用いた1ビームオーバーライト特性の検討において、マーク横断方向の温度分布を平坦化することが、高消去比及び消去パワーマージンを広く取るために重要であることを明らかにしてきた（相変化光記録研究会シンポジウム予稿集（1993）、pp 63-68）。

【0048】

この傾向は、波長630-680 nm、 $NA=0.6$ 前後の光学系を用いた、DVD対応の光学系においても重要である。このような光学系を用いた高密度マーク長変調記録においては、特に、熱伝導率の低い材料を上部保護層4として用い、かつその膜厚を5以上30 nm未満、より好ましくは10以上25 nm未満とする。

【0049】

いずれの場合にも、その上に設ける反射層5をとりわけ高熱伝導率の材料とすることにより、消去比、消去パワーマージンを、単なる急冷構造よりもオーバーライト時のジッタが改善できる。

本発明者らの検討によれば、広い消去パワー範囲において、本発明記録層が有する良好な消去特性を発揮させるには、単に膜厚方向の温度分布や時間変化のみならず、膜面方向（記録ビーム走査線垂直方向）の温度分布をできるだけ平坦化できるように層構成を用いる必要がある。これは、図4を用いて以下のように説明される。図4において、集束されたレーザー光ビームの強度および近似的な温度分布はガウシアン分布をしていると考えられる。まず再結晶化には、原理的に非晶質マークの幅全体にわたって、記録層を結晶化可能でかつ溶融して再非晶質化しないような再結晶化可能温度域に一定時間保たねばならない（図4（b）の状態）。この再結晶化温度域の上下限は多少ずれることもあるが、概ね結晶化温度（ T_c ）以上融点（ T_m ）以下であると考えられる。消去パワーをあげていくと、まずビーム中心の温度から T_c 以上に達しはじめ（図4（a）の状態）、消去が始まり、非晶質マークの幅全体が概ね T_c 以上 T_m 以下になっていれば、良好な消去比が得られる。さらにパワーをあげると、ビーム中心部温度が T_m より高くなってしまい、再非晶質化を起こす（図4（c）の状態）ので消去は再び不完全になる。すなわち、記録層内膜面方向（記録ビーム走査線垂直方向）の温度分布が急峻であると、消去パワーマージンが狭く、高消去比が得られる前に再非晶質化してしまう。

【0050】

高密度記録のために記録用ビームスポット径が小さくなるに際して、形成される非晶質マークの幅はほぼ比例して縮小する。しかし、同じビームで記録済みトラックにそって、1回だけ消去パワーを照射したときに、消去可能な非晶質マークの幅はビーム径の縮小より高い割合で狭くなる。このため、非晶質マークの横の端で消え残りが生じやすくなる。もちろん、消去パワーをあげれば、端の方まで昇温され端は消えるようになるが、横方向温度分布が急峻であると中心部の温度が過剰に上がりすぎて、中心部で溶融、再非晶質化を起こしてしまう。このような問題は、ビーム径が小さくなり、ビーム照射部の温度分布が急峻になればなるほど著しいのである。

【0051】

本発明者らは、媒体の層構成設計により、媒体中のトラック横断方向の温度分

布を平坦にすることで、溶融して再非晶質化されることなく、再結晶化することのできる幅を広げ、消去率及び消去パワーマージンを広げることを試みた。シミュレーションによって横断方向温度分布を検討したところ、上部保護層を厚くし、断熱的にして反射層への放熱を抑制すると、記録層での温度分布が図5(a)のように急峻になり、その結果ビーム中心での温度は照射パワーが低い内に高温となり、結晶化温度以上に保たれる幅が狭くなってしまうことがわかった。ビーム中心部での温度が記録層の融点に達する前に、結晶化温度以上に保たれる幅が十分広がることができないまま、図4(c)の状態が比較的低パワーのうちに起きる。すなわち、高消去比が得られる照射パワーの上限が制限され、そのような状態では、消去可能な幅が不十分なままに終わり、消え残りによるノイズが高くなる。

【0052】

一方、本発明のごとく、極低熱伝導率のごく薄い上保護層を介して、記録層から極めて高熱伝導率の反射層への放熱を促進することで、記録層における温度分布が平坦になり、図5(b)のようになることがわかった。上保護層の熱伝導率を高くしても放熱効果は促進されるが、あまり、放熱が促進されると記録に要する照射パワーが高くなる、すなわち、記録感度が著しく低下するので好ましくない。

【0053】

従来、知られている保護層材料で、 SiO_2 、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 、 AlN 、 SiN 等を主成分とする薄膜は、それ自身の熱伝導率が高すぎて本発明上部保護層4としては好ましくない。このように金属酸化物や窒化物の熱伝導率は、同じ薄膜状態に比べても、本発明保護層で用いられる下記保護層にくらべて、1桁以上熱伝導率が高い。

【0054】

本発明で、あえて低熱伝導率の薄い上保護層を用いるのは、特に、記録パワー照射開始時点の数 nsec ～数十 nsec において、記録層から反射層への熱伝導に時間的な遅延をあたえ、その後に、反射層への放熱を促進することで、放熱により、必要以上に記録感度を低下させないためである。

一方、反射層における放熱は、反射層の厚みを厚くしても達成できるが、反射層の厚みを300nm以上とすると、記録層膜面方向よりも膜厚方向の熱伝導が顕著になり、膜面方向の温度分布改善効果が得られない。また、反射層自体の熱容量が大きくなり、反射層ひいては記録層の冷却に時間がかかるようになって、非晶質マークの形成が阻害される。最も好ましいのは、高熱伝導率の反射層を薄く設けて横方向への放熱を選択的に促進することである。

【0055】

従来のいわゆる「急冷構造」は、膜厚方向の1次元的な熱の逃げにのみ注目し、記録層から反射層に早く熱を逃すことのみを意図しており、この平面方向の温度分布の平坦化に十分な留意を払っていなかった。

なお、本発明のいわば「上保護層での熱伝導遅延効果を考慮した超急冷構造」は、本発明記録層に適用すると従来のGeTe-Sb₂Te₃記録層にくらべて一層効果がある。なぜなら、本発明記録層はT_m近傍での再凝固時の結晶成長が再結晶化の律速になっているからである。T_m近傍での冷却即速度を極限まで大きくして、非晶質マーク及びそのエッジの形成を確実にかつ明確なものとするには、超急冷構造が有効であり、かつ、膜面方向の温度分布の平坦化で、もともとT_m近傍で高速消去可能であったものが、より高消去パワーまで確実に再結晶化による消去を確保できるからである。

【0056】

本発明においては、上部保護層4の材料としては熱伝導が低い方が望ましいとしたが、その目安は $1 \times 10^{-3} \text{ pJ} / (\mu\text{m} \cdot \text{K} \cdot \text{nsec})$ である。しかしながら、このような低熱伝導率材料の薄膜状態の熱伝導率を直接測定するのは不可能ではないが、困難であり、熱シミュレーションと実際の記録感度の測定結果から目安を得ることもできる。好ましい結果をもたらした低熱伝導率の上保護層材料としては、具体的にはZnS、ZnO、TaS₂もしくは希土類硫化物を単独もしくは混合物として50mol%以上90mol%未満含み、他方融点もしくは分解温度が1000℃以上の耐熱性化合物からなる複合誘電体が望ましい。

【0057】

より具体的にはLa, Ce, Nd, Y等の希土類の硫化物を60mol%以上

90mol%未満含む複合誘電体が望ましい。

あるいは、ZnS、ZnOもしくは希土類硫化物の組成の範囲を70～90mol%とすることが望ましい。

これらと混合されるべき融点もしくは分解点が1000℃以上の耐熱化合物材料としては、Mg, Ca, Sr, Y, La, Ce, Ho, Er, Yb, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Zn, Al, Si, Ge, Pb等の酸化物、窒化物、炭化物やCa, Mg, Li等のフッ化物を用いることができる。

【0058】

特にZnOと混合されるべき材料としては、Y, La, Ce, Nd等希土類の硫化物あるいは硫化物と酸化物の混合物が望ましい。

そして、この上部保護層4の膜厚が25nmより厚いと十分なマーク横断方向の温度分布平坦化効果が選られず、5nm未満では、上保護層部での熱伝導の遅延効果が不十分で、記録感度低下が著しくなり好ましくない。

【0059】

上部保護層4の厚さは好ましくは600～700nmの記録レーザー光では15nm～20nmとされ、400～500nmの記録レーザー光では5～15nmより好ましくは5～10nmとされる。

本発明においては、とりわけ高熱伝導率で300nm未満の薄い反射層5を用いて、横方向の放熱効果を促進するのが特徴であるが、その熱伝導率は以下のように規定される。

【0060】

一般には薄膜の熱伝導率はバルク状態の熱伝導率と大きく異なり、小さくなっているのが普通である。

特に40nm未満の薄膜では成長初期の島状構造の影響で熱伝導率が1桁以上小さくなる場合があり好ましくない。

さらに、成膜条件によって結晶性や不純物量が異なり、これが同じ組成でも熱伝導率が異なる要因になる。

【0061】

本発明において良好な特性を示す高熱伝導率の反射膜を規定するために、反射

膜の熱伝導率は直接測定することも可能であるが、その熱伝導の良否を電気抵抗を利用して見積もることができる。

金属膜のように電子が熱もしくは電気伝導を主として司る材料においては熱伝導率と電気伝導率は良好な比例関係があるためである。

薄膜の電気抵抗はその膜厚や測定領域の面積で規格化された抵抗率値で表す。

【0062】

体積抵抗率と面積抵抗率は通常の4探針法で測定でき、JIS K 7194によって規定されている。

薄膜の熱伝導率そのものを実測するよりもはるかに簡便かつ再現性の良いデータが得られる。

本発明において好ましい反射層は体積抵抗率でいうと $20\text{ n}\Omega\cdot\text{m}$ 以上 $150\text{ n}\Omega\cdot\text{m}$ 以下、好ましくは $20\text{ n}\Omega\cdot\text{m}$ 以上 $100\text{ n}\Omega\cdot\text{m}$ 以下である。体積抵抗率 $20\text{ n}\Omega\cdot\text{m}$ 未満の材料は薄膜状態では実質的に得にくい。体積抵抗率 $150\text{ n}\Omega\cdot\text{m}$ より体積抵抗率が大きい場合でも、たとえば 300 nm 以上の厚膜とすれば面積抵抗率を下げることはできるが、本発明者らの検討によれば、このような高体積抵抗率材料で面積抵抗率のみ下げても、十分な放熱効果は得られなかった。厚膜では単位面積当たりの熱容量が増大してしまうためと考えられる。また、このような厚膜では成膜に時間がかかり、材料費も増えるため製造コストの観点から好ましくない。

【0063】

膜厚 300 nm 未満で面積抵抗率 0.2 以上 $0.9\Omega/\square$ 未満が得られるような、低体積抵抗率材料を用いる必要がある。

本発明に適したAl金属材料をより具体的に述べると、Siを 0.3 重量%以上 0.8 重量%以下、Mgを 0.3 重量%以上 1.2 重量%以下含有するAl-Mg-Si系合金であることが好ましい。

【0064】

この他、AlにTa, Ti, Co, Cr, Si, Sc, Hf, Pd, Pt, Mg, Zr, Mo, 又はMnを 0.2 原子%以上 2 原子%未満含むAl合金は、添加元素濃度に比例して体積抵抗率が増加し、また、耐ヒロック性が改善されるこ

とが知られている（日本金属学会誌、第59巻（1995）、P673～678、やJ. Vac. Sci. Tech., A14（1996）、pp. 2728～2735等）ので、耐久性、体積抵抗率、成膜速度等考慮して用いることができる。

【0065】

Al合金に関しては、添加不純物量0.2原子%未満では、成膜条件にもよるが、耐ヒロック性は不十分であることが多い。また、2原子%より多いと上記の低抵抗率が得られない。

経時安定性をより重視する場合には添加成分としてはTaが好ましい。特に、ZnSを主成分とする上部保護層4に対しては、Taを0.5原子%以上、0.8原子%以下とするAlTa合金が、耐食性、密着性、高熱伝導率のすべてをバランス良く満足する反射膜として望ましい。また、Taの場合わずか0.5原子%の添加で純AlやAl-Mg-Si合金に比べて、成膜レートが3-4割アップするという製造上好ましい効果が得られる。

【0066】

上記Al合金を反射膜として用いる場合、好ましい膜厚は150nm以上300nm未満である。150nm未満では純Alでも放熱効果は不十分である。300nm以上では、熱が水平方向より垂直方向に逃げて、水平方向の熱分布改善に寄与しないし、反射層そのものの熱容量が大きくてかえって記録層の冷却速度が遅くなって、非晶質マークの形成を妨げる。

【0067】

一方、上記反射膜がAg合金薄膜である場合にはTi, V, Ta, Nb, W, Co, Cr, Si, Ge, Sn, Sc, Hf, Pd, Rh, Au, Pt, Mg, Zr, Mo, 又はMnを0.2原子%以上5原子%未満含むものが望ましい。経時安定性をより重視する場合には添加成分としてはTi、Mgが好ましい。

上記Ag合金を反射膜として用いる場合、好ましい膜厚は40nm以上150nm未満である。40nm未満では純Agでも放熱効果は不十分である。150nm以上では、熱が水平方向より垂直方向に逃げて、水平方向の熱分布改善に寄与しないし、不必要な厚膜は生産性を低下させる。

【0068】

本発明者らは上記、Alへの添加元素、Agへの添加元素は、その添加元素濃度に比例して、体積抵抗率が増加することを確認している。

不純物の添加は一般的に結晶粒径を小さくし、粒界の電子散乱を増加させて熱伝導率を低下させると考えられる。

添加不純物量を調節することは、結晶粒径を大きくすることで材料本来の高熱伝導率を得るために必要である。

【0069】

なお、反射層は通常スパッタ法や真空蒸着法で形成されるが、ターゲットや蒸着材料そのものの不純物量もさることながら、成膜時に混入する水分や酸素量も含めて全不純物量を2原子%未満とする必要がある。このためにプロセスチャンバの到達真空度は 1×10^{-3} Pa未満とすることが望ましい。

また、 10^{-4} Paより悪い到達真空度で成膜するなら、成膜レートを1 nm/秒以上、好ましくは10 nm/秒以上として不純物を取り込まれるのを防ぐことが望ましい。

【0070】

あるいは、意図的な添加元素を1原子%より多く含む場合は、成膜レートを10 nm/秒以上として付加的な不純物混入を極力防ぐことが望ましい。

成膜条件は不純物量とは無関係に結晶粒径に影響を及ぼす場合もある。

たとえば、AlにTaを2原子%程度混入した合金膜は、結晶粒の間に非晶質相が混在するが、結晶相と非晶質相の割合は成膜条件に依存する。

たとえば、低圧でスパッタするほど結晶部分の割合が増え、体積抵抗率が下がる（熱伝導率は増加）。

【0071】

膜中の不純物組成あるいは結晶性は、スパッタに用いる合金ターゲットの製法やスパッタガス（Ar, Ne, Xe等）にも依存する。

上記のように薄膜状態の体積抵抗率は金属材料、組成のみによっては決まらないから、たとえばAl合金反射層材料を規定した文献（特開平3-1338号公報、同1-169571号公報、同1-208744号公報等）もあるが本願の

層構成、記録層との組み合わせを示唆するものではない。

【0072】

高熱伝導率を得るためには、上記のように、不純物量を少なくするのが望ましいが、一方で、AlやAgの純金属は耐食性や耐ヒロック性に劣る傾向があるため、両者のバランスを考慮して最適組成が決まる。

さらなる高熱伝導と高信頼性をえるために反射層を多層化することも有効である。

【0073】

少なくとも1層は全反射層膜厚の50%以上の膜厚を有する上記低体積抵抗率材料として実質的に放熱効果を司り、他の層が耐食性や保護層との密着性、耐ヒロック性の改善に寄与するように構成される。

より具体的には、金属中最も高熱伝導率および低体積抵抗率であるAgはSを含む上部保護層との相性が悪く、繰り返しオーバーライトした場合の劣化がやや速いという傾向がある。

【0074】

また、高温高湿の加速試験環境下で腐食を生じやすい傾向がある。

そこで、低体積抵抗率材料としてAgを用い、上部保護層との間に界面層としてAlを主成分とする合金層を5nm以上100nm未満設けることも有効である。

Al合金としては前述と同様に例えば、Ta, Ti, Co, Cr, Si, Sc, Hf, Pd, Pt, Mg, Zr, Mo, 又はMnを0.2原子%以上2原子%未満含むAl合金が挙げられる。

【0075】

界面層の厚さは5nm未満では保護効果が不十分で、100nm以上では放熱効果が犠牲になる。

界面層の使用は特に反射膜がAg合金の場合に有効である。なぜなら、Agは本発明で好ましいとされる硫化物を含む保護層との接触により、比較的硫化による腐食を起こしやすいからである。さらにAg合金反射膜とAl合金界面層を用いる場合、AgとAlは比較的相互拡散しやすい組み合わせであるので、Al表

面を5nmより薄く、酸化して界面酸化層を設けることがいっそう好ましい。界面酸化層が5nm、とくに10nmを越えるとそれが熱抵抗となり、本来の趣旨である、極めて放熱性の高い反射層としての機能が損なわれるので好ましくない。

【0076】

反射層の多層化は、高体積抵抗率材料と低体積抵抗率材料を組み合わせで希望の膜厚で希望の面積抵抗率を得るためにも有効である。

合金化による体積抵抗率調節は、合金ターゲットの使用によりスパッタ工程を簡素化できるが、ターゲット製造コスト、ひいては媒体の原材料比を上昇させる要因にもなる。

場合によっては、純 Al や Ag の薄膜と上記添加元素そのものの薄膜を多層化して所望の体積抵抗率を得ることも有効である。

【0077】

総数が高々3層程度であれば、初期の装置コストは増加するが、個々の媒体コストはかえって抑制できる場合がある。

反射膜を複数の金属膜からなる多層反射膜とし、全膜厚を40nm以上300nm未満、多層反射膜の厚さの50%以上が体積抵抗率 $20\text{ n}\Omega\cdot\text{m}$ 以上 $150\text{ n}\Omega\cdot\text{m}$ 未満の金属薄膜層（多層であっても良い）とするのが好ましい。

さて、記録層及び保護層の厚みは、上記熱特性、機械的強度、信頼性の面からの制限の他に、多層構成に伴う干渉効果も考慮して、レーザー光の吸収効率が良く、記録信号の振幅、すなわち記録状態と未記録状態のコントラストが大きくなるように選ばれる。

【0078】

具体例として書き換え型DVDとして互換性を確保するためには、再生専用タイプのDVD規格で定められる変調度を高くとらねばならない。また、再生専用プレーヤーで通常用いられる、DPD (differential Phase Detection) と呼ばれるトラッキングサーボ法がそのまま適用できることが必要である。

【0079】

変調度は、図6に示されるようにランダム信号を記録したときのDC再生信号（直流成分を含む再生信号）において、14Tマークのトップの信号強度 I_{top} と、信号振幅 I_{14} との比 I_{14}/I_{top} として定義される。

I_{top} は實際上、未記録部（結晶状態）の溝内での反射率に相当する。

I_{14} は相変化媒体の結晶部分と非晶質部分から反射光の強度差及び位相差が問題となる。

【0080】

反射光の強度差は基本的に結晶状態と非晶質状態の反射率差で決まる。上記記録後の変調度が概ね0.5以上であれば、低ジッタが実現できるとともに、いわゆるDPD (Differential Phase Detection) 法 (Proc. SPIE, Vol. 3109 (1997), pp68-72) によるトラッキングサーボも良好に作動する。

【0081】

図7に典型的な図3の4層構成における反射率及差の計算例を示した。

図7は本発明記録層材料の例として $\text{Ge}_{0.05}\text{Sb}_{0.69}\text{Te}_{0.26}$ 記録層、上下の保護層は $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 、反射層は $\text{Al}_{0.995}\text{Ta}_{0.05}$ 、基板はポリカーボネートの場合である。

各層の屈折率は実測値を用いている。波長650nmにおける各材料の屈折率は、上下の保護層は $2.12 - 0.0i$ 、反射層は $1.7 - 5.3i$ 、基板は 1.56 、記録層は非晶質状態（成膜直後の状態で測定）で $3.5 - 2.6i$ 、初期化後の結晶状態で $2.3 - 4.1i$ である。

【0082】

また、記録層、上部保護層、反射層はそれぞれ、18nm、20nm、200nmで一定とした。

下部保護層依存性を見る限り、通常は振幅の変化は小さく、分母である I_{top} 、すなわち結晶状態の反射率に強く依存する。

したがって、結晶状態反射率は可能な限り低いことが望ましい。

図7の計算例では $n = 2.12$ の $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 膜を想定したが、第1の極小値 d_1 では50~70nm、第2の極小値 d_2 では200~220nmになる。

【0083】

以後は周期的に変化する。

結晶状態の反射率が極小となる下部保護層膜厚は反射率が高い記録層であれば実質上、保護層の屈折率のみで決まる。

d_1 、 d_2 に $2.1/n$ をかければ、ほぼ他の屈折率 n における極小点膜厚が得られるが、通常 $n = 1.8 \sim 2.3$ であるから、 d_1 は高々80nm程度であ

る。

【0084】

下部保護層屈折率が1.8よりも小さいと極小点における反射率が増加して変調度が著しく低下し、0.5未満となるので好ましくない。

逆に、2.3以上とすると、極小点の反射率が低くなりすぎ20%を達成できず、フォーカスやトラッキングサーボが困難になるので好ましくない。

本発明の記録層組成範囲では、図7とほぼ類似の光学特性が発揮される。

生産性の観点からは下部保護層膜厚は150nm未満にとどめるのが望ましい。なぜなら、現在、誘電体保護層のスパッタ法による成膜速度は高々15nm/秒であり、その成膜に10秒以上かけることはコストを上昇させるからである。また、膜厚変動の許容値が厳しくなるので生産上好ましくない。即ち、図7からわかるように、反射率は所望の膜厚 d_0 から Δd ずれると、第1の極小値 d_1 近傍であろうが、第2の極小値 d_2 近傍であろうがおなじだけ変動する。

【0085】

一方、製造上膜厚分布は d_0 に対して何%かで決まり、通常は $d_0 \pm 2 \sim 3\%$ が均一性の限度である。

従って、 d_0 が薄いほど膜厚の変動幅 Δd は小さくなり、ディスク面内あるいはディスク間の反射率変動を抑制出来るので有利である。

基板自公転機構を有しない安価な静止対向タイプのスパッタ装置では、結果として大量生産可能な第1の極小値 d_1 近傍の膜厚を採用するのが望ましい。

【0086】

一方で、厚い保護層は繰り返しオーバーライト時の基板表面の変形を抑制する効果が大きいから、繰り返しオーバーライト耐久性改善に充填をおくなら、第2の極小値 d_2 近傍の膜厚を採用することになる。

本発明記録媒体においては、上記の層構成に加えて以下の記録方法を合わせ用いることで、記録層の再凝固時の冷却速度を正確に制御することで、1m/sから10m/sの線速範囲の特定の速度において、最短マーク長0.5 μ m未満のDVDに匹敵する高密度マーク長変調記録において1000回以上の繰り返しオーバーライトと10%未満の低ジッタが実現できる。

【0087】

上記の高密度マーク長変調記録を実現するためには、波長400から680nm、開口数NAが0.55以上0.9以下より好ましくは0.65以下の対物レンズによって集束されたレーザー光ビームを該基板を介して記録層面に照射して得られる微小な集束光ビームスポットを得ることが必要である。NAが0.65を越える場合には、光軸の傾きによる収差の影響が大きくなるから、対物レンズと記録面との距離を極めて接近させる必要がある。DVD等、0.6mm程度の基板を介して集束光ビームを入射させる場合には、NA=0.65程度が上限である。

【0088】

さらに、本発明においては図8に示すような、少なくとも3値からなる変調方式を用いることで、パワーマージン、記録時線速マージンを広げることができる。

すなわち、長さ nT (T は基準クロック周期、 n は自然数)のマークを形成する際には、時間 nT を

$\alpha_1 T, \beta_1 T, \alpha_2 T, \beta_2 T, \dots, \alpha_m T, \beta_m T,$
 (但し $m=n-k, k=0, 1, \text{もしくは} 2, \alpha_1=0.1\sim 0.9, \alpha_i=0.1\sim 0.5 (2\leq i\leq m-1), \beta_1=0.5\sim 1.0, \beta_i=0.5\sim 0.9 (2\leq i\leq m), \text{かつ} \alpha_i + \beta_{i-1}=0.5\sim 1.0 \text{で一定} (3\leq i\leq m)$ のように分割し、 $\alpha_i T (1\leq i\leq m)$ なる時間に記録層を溶融させるにたる記録パワー $P_w (>P_e)$ を照射し、 $\beta_i T (1\leq i\leq m)$ なる時間には、 $P_b/P_e \leq 0.2$ (ただし、 $\beta_m T$ においては、 $0 \leq P_b \leq P_e$ もしくは $0 \leq \beta_m < 1.5$ となりうる) なるバイアスパワー P_b を照射してオーバーライトする。

図8において先頭パルスの立ち上がり、最終オフパルスの立ち上がり等は必ずしも、元の nT 長パルスの開始もしくは終了位置と一致する必要はない。 $n_L = n-j = \sum (\alpha_i + \beta_i)$ を前後のマーク長やマーク間長に応じて微調整することとも有効ではある。また、 β_m のみをマーク長 nT に応じて変化させることにより良好なマークを形成できる場合もある。極端なケースとして最後の $\beta_m = 0$ とする場合もある。具体的には、EFMやEFM+変調において $3T \sim 11T$ もし

くは14 Tのマークのうち、11 T、14 T等の長いマークになるほど熱が溜まり易くなるので、最後の β_m を長くして冷却時間を長めにするのが良い。逆に、3 T等の短いマークの場合には β_m を短くするのがよい。その調整幅は高々0.5 T程度である。

【0089】

DVD程度の線記録密度であれば本発明では、必ずしもそのような微調整をしなくても十分な記録信号品質が得られる。

図9に $P_b = P_e$ とした場合(a)と、 $P_b \equiv 0$ (極端な場合)とした場合(b)の記録層の温度変化を模式的に示した。

3個に分割された分割パルスの、1番目のパルス P_1 と2番目のパルス P_2 が照射される間の位置を想定している。

【0090】

図9(a)では後続の記録パルスによる加熱の影響が前方に及ぶために、1番目の記録パルス照射後の冷却速度が遅く、かつオフパルス区間でも P_e が照射されるため、オフパルス区間での温度降下で到達する最低温度 T_L が融点(T_m)近傍に留まっている。

一方、図9(b)では、オフパルス区間の P_b がほとんど0のため、 T_L は融点から十分下がった点まで下がり、かつ、途中の冷却速度も大きい。

【0091】

非晶質マークは1番目のパルス照射時に溶解し、その後のオフパルス時の急冷によって形成される。

本発明相変化媒体における記録層は融点近傍でのみ大きな結晶化速度を示すと考えられる。あるいは、一般的に T_g に近い比較的低温度域での結晶核生成は毎回の消去プロセスでは支配的でなく、前述の初期化時に形成された結晶核となりうるSbクラスタが安定に存在するため、高温度域の結晶成長のみが支配的であると考えられる。

【0092】

従って、図9(b)に示す温度プロファイルをとることは、高温度域での結晶化を抑制し、良好な非晶質マークを得る上で重要なことである。

逆に、冷却速度及びTLを制御することで再結晶化をほぼ完全に抑制し、溶融領域とほぼ一致するクリアな輪郭を有する非晶質マークが得られるためマーク端において低ジッタが得られる。

【0093】

一方、 $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 擬似2元系合金では、図9(a), (b) いずれの温度プロファイルでも非晶質マーク形成プロセスに大差がない。

なぜなら、この材料では広い温度範囲、特に結晶化温度 T_c 近くの低温度域でも、速度は若干遅いものの再結晶化を示すからである。あるいは、この材料では、比較的 T_c に近い温度域での結晶核生成と T_m に近い温度域での結晶成長とが律速になっているため、全体として広い温度域で比較的低速の再結晶化が起きるためである。

【0094】

$\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ でも $P_b < P_e$ としてオフパルスを用いて粗大グレインを抑制する場合もあるが、 $P_b/P_e \leq 0.2$ とすると、 T_c 近傍での結晶化が抑制されすぎるために、かえって消去性能が低下する。しかし、本発明記録層材料では、 T_c に近いような低温での結晶化はほとんど進まないと考えられるので、 $P_b/P_e \leq 0.2$ あるいはより具体的に $0 \leq P_b \leq 1.5 \text{ mW}$ として、トラッキングサーボが安定する限り低い P_b を用いて、できるだけ急冷となるようにオフパルスを積極的に用いた方が、より明確な非晶質マークエッジが形成できて都合が良い。

【0095】

図8のパルスストラテジーにおいて、特に、最先頭の記録パルスだけを後続パルスより長めにし、また、最先端及び最後端のオフパルス幅のみを他のオフパルスと別に設定するのが、長マークと、短マークの特性バランスを取る上で最も有効である。最先端のパルスは余熱効果がないから昇温のためにやや長時間を要するからである。あるいは、最先端のパルスのみ記録パワーを後続のパルスより高めに設定することも有効である。さらに、パルスの切り替えを、クロック周期に同期させると、パルス制御が簡単になる。マーク長変調記録に適した最も基本的かつパルス制御回路が簡便なパルスストラテジーは、図10に示すように、 $m =$

$n-1$ もしくは $n-2$ で、

α_i ($2 \leq i \leq m$)、 β_i ($2 \leq i \leq m-1$)は一定とし、 $\alpha_1 \geq \alpha_i$ 、 $\beta_1 + \alpha_2 \geq 1.0$ 、 $\alpha_i + \beta_{i-1} = 1.0$ ($3 \leq i \leq m$)として、 α_i ($2 \leq i \leq m$)の記録パルスの後端をクロックパルスに同期させることである。また、 P_b を再生光 P_r と同じにすることも、回路を簡便化するには有効である。先頭パルス α_1 だけを後続パルスより長くすることは、いわゆるアイパターンにおいて短マークと長マークの記録のバランスを良くするために必要なことである。かわって、先頭パルスのみ後続パルスより高パワーとしてもよい。

【0096】

このようなパルスは基本的に図11に示すような3種のゲート発生回路とそれらの間の優先順位を決めることで達成できる。 β_1 を β_i と同じにしても良いが、異なる値とするには、 α_1 のみ立ち上がりのタイミングを独立して決めるようにする。図11において、Gate1は α_1 のみを、Gate2は α_2 ($=\alpha_c$ 一定)以降の後続パルスを所定個数発生させるタイミングを決める。さらに、Gate3はオフパルス発生区間を発生する。Gate3がオン(レベル高)の間は P_b を発生し、オフの間(レベル低)は、 P_e を発生する。Gate3とGate1の立ち上がりは同期させるのが良い。Gate1、Gate2はそれぞれ P_w を発生させるが、Gate1、2がオンのときはGate3に優先する。Gate1の遅延時間 T_1 と α_1 、Gate2の遅延時間($T_1 + T_2$)と α_c を指定すれば、図10のストラテジーを指定できる。ここで、 T_1 を $1T$ 以上とすれば、図10(a)の $n-1$ 個のパルスとなり、 $1T$ 未満とすれば $n-2$ 個のパルスとなる。

【0097】

さて、本発明の応用例として、少なくとも再生時には再生専用DVDと同等以上の記録密度で同等の信号品質をえるためには、特に、下記のような記録方法を用いることが望ましい。すなわち、波長400から680nm、開口数NAが0.55以上0.65以下の対物レンズによって集束されたレーザー光ビームを該基板を介して記録層面に照射して非晶質マークのオーバーライトを行うのであるが、 $m = n-1$ もしくは $n-2$ 、 $0 \leq P_b \leq 1.5 \text{ mW}$ 、 P_e/P_w 比は0.3

以上0.6以下の範囲にあるものとし、 1 m/s 以上 10 m/s 以下の範囲にある特定の線速度において、 $\alpha_1 = 0.3 \sim 0.9$ 、 $\alpha_1 \geq \alpha_i = 0.2 \sim 0.5$ ($2 \leq i \leq m$)、 $\alpha_i + \beta_{i-1} = 1.0$ ($3 \leq i \leq m$)、 $\beta_m = 0.3 \sim 1.5$ であることが望ましい。

【0098】

P_e/P_w の比を一定に保つことは、パワー変動が生じたときに、高パワーで記録マークが大きいときには消去パワーも大きくして消去可能な範囲を広げるためである。 P_e/P_w 比が0.3未満では、常に P_e が低くて消去不十分となりやすく、0.6より大きくては、 P_e が過剰で再非晶質化を招きやすい。

【0099】

さて、本発明の記録層組成は α_i が特に小さい範囲で良好なジッタが得られ、 $\sum \alpha_i < 0.4n$ とし、 n が大なるほど $(\sum \alpha_i)/n$ がなるべく減少するようになっていることが望ましい。これは、同じく高密度でのマーク長変調記録が可能とされるAg、Inを $\text{Sb}_{0.7}\text{Te}_{0.3}$ 近傍組成に合計で10原子%程度添加した特開平8-22644号公報に開示された発明のようなAgInSbTe記録層の場合に比べて有利な点である。例えば $n-1$ 個のパルスに分割して、線速 $2\text{ m/s} \sim 5\text{ m/s}$ の範囲において、波長 $630 \sim 680\text{ nm}$ 、 $\text{NA} = 0.6$ の光学系を用いて、DVDで用いられるEFM+変調のマーク長記録を行う場合を考える。双方とも光学定数はほぼ同じであるため、同じ層構成を用いて同等の反射率・変調度を得ることができ、したがって熱的に同等の層構成を適用できる。例えば、下保護層膜厚が 100 nm 、記録層が 20 nm 、上保護層が 20 nm 、反射層が 200 nm とした層構成で比較すると、いずれも β_i ($1 \leq i \leq n-1$) $= 0.5$ 程度、 $P_w = 10 \sim 14\text{ mW}$ 、 $P_e/P_w = 0.5$ 、 $P_b \approx 0$ とするが、 $\text{Ag}_{0.05}\text{In}_{0.05}\text{Sb}_{0.63}\text{Te}_{0.27}$ 記録層では $\alpha_1 = 0.8 \sim 1.2$ 、 α_i ($2 \leq i \leq n-1$) $= 0.4 \sim 0.6$ が好ましい。特に $\alpha_1 = 1.0$ 、 α_2 以降が0.5であり、 $\beta_m = 0.5$ とした場合、 $\sum \alpha_i$ は n によらず $0.5n$ となる。本発明記録層の一例である $\text{Ag}_{0.05}\text{Ge}_{0.05}\text{Sb}_{0.67}\text{Te}_{0.23}$ においては、 $\alpha_1 = 0.3 \sim 0.5$ 、 α_i ($2 \leq i \leq n-1$) $= 0.2 \sim 0.4$ が好ましい範囲となる。より具体的には $\alpha_1 = 0.6$ 、 α_2 以降はすべて0.35で一定とでい

る。すなわち、本発明記録層においては n T マークの記録の際に照射される平均照射パワーを小さくし、実質的な記録パルス照射時間 $\sum \alpha_i < 0.4n$ とすることができる。また、 n が大きい長マークであるほど、 $(\sum \alpha_i) / n$ が減少するように選ぶことができる。従って、以下の効果が得られる。

【0100】

1) 1 回の記録においても、高記録パワーにおける記録信号品質の劣化を低減できる。高記録パワーでの問題点は、記録層に与えられる光エネルギーが多くなりすぎて記録層にこもることに起因している。このため冷却速度が遅くなって非晶質マークの再結晶化が生じたり、繰り返しオーバーライト時の劣化が著しくなる。

低バイアスパワーのオフパルス区間を設け実質的な平均入力パワーを押さえることと、本発明の高熱伝導率の反射層での平面方向の熱の逃げを利用することにより、高記録パワー時でも、特に長マーク後端部分の熱蓄積による悪影響を抑制でき、良好な長マークを形成できるのである。

【0101】

2) 繰り返しオーバーライト時における熱ダメージを軽減でき、繰り返し耐久性を改善できる。毎回の熱ダメージが小さければ、特に、熱に弱いプラスチック基板の変形を抑制できる。また、ダメージの及ぶ範囲をレーザービームプロファイルの中心部分のより狭い範囲に限定できる。特に、蓄熱されやすい $n = 4$ 以上の長マークほど実質の記録エネルギー照射の割合 $(\sum \alpha_i) / n$ を、 $n \leq 3$ の短マークに比べて減少させることは、特に、熱ダメージがかかりやすい 5 m/s 未満の低線速での負担を軽減する上で好ましい。

【0102】

本発明ではこのように特に記録パルスの平均照射パワーの少ない媒体を実現し、従来に比して 1 桁以上の繰り返しオーバーライト耐久性の改善を実現した。

本発明において特に記録層組成を $\text{Ge}_x (\text{Sb}_y \text{Te}_{1-y})_{1-x}$ (ただし、 $x = 0.045 \sim 0.075$, $y = 0.74 \sim 0.78$) の範囲 (ただし境界上の点は含まない) とすることにより、概ね 8 m/s 以上の高線速でもオーバーライトが可能であり、そのような高線速対応の媒体に対して、特開平 9-7176 号

公報で開示されたように記録パルスストラテジーを線速に応じて可変とすることで、3～8 m/sを含む広範囲の線速度でオーバーライト可能とできる。すなわち、上記図8のパルスストラテジーにおいて、 $m = n - k$ は一定とし、オーバーライト時の線速度が低いほど $\theta = P_b / P_e$ もしくは α_i のうちのいずれかを単調に減少させる。もちろん、線速度に応じてクロック周期を変更して記録線密度を一定に保つことや、 P_w 、 P_e をそれぞれの線速度で最適に保つよう変更することは必要に応じて行われる。

【0103】

特に、本発明では上記記録層組成に対してDVDの標準再生線速度である3.49 m/sを1倍速として、2倍速と1倍速の両方で、最短マーク長を0.35～0.45 μ mとするいわゆるEFM+変調信号のオーバーライト可能な媒体を提供する。

すなわち、波長600から680 nm、開口数NAが0.55以上0.65以下の対物レンズによって集束されたレーザー光ビームを該基板を介して記録層面に照射し非晶マークをオーバーライトする光記録方法であって、図10において、 n として1から14までのいずれかの整数をとり、 $m = n - 1$ 、 $0 \leq P_b \leq 1.5$ mWは線速によらず一定とし、 P_e / P_w 比は0.4以上0.6以下の範囲にあって線速に応じて変化するものとし、3～4 m/sの範囲にある1倍速 v においては、 $\alpha_1 = 0.3 \sim 0.8$ 、 $\alpha_1 \geq \alpha_i = \alpha_c = 0.2 \sim 0.4$ ($2 \leq i \leq m$)、 $\alpha_2 + \beta_1 \geq 1.0$ 、 $\alpha_i + \beta_{i-1} = 1.0$ ($3 \leq i \leq m$)、 $\beta_m = 0.3 \sim 1.0$ とし、6～8 m/sの範囲にある2倍速 $2v$ においては $\alpha'_1 = 0.3 \sim 0.8$ 、 $\alpha'_1 \geq \alpha'_i = \alpha'_c = 0.3 \sim 0.5$ ($2 \leq i \leq m$)、 $\alpha'_i + \beta'_{i-1} = 1.0$ ($2 \leq i \leq m$)、 $\beta'_m = 0.3 \sim 1.0$ 、かつ、 $\alpha'_c > \alpha_c$ とし、 v 及び $2v$ における P_w をそれぞれ P_{w1} 、 P_{w2} とするとき P_{w1} / P_{w2} 比が0.8以上1.2以下とする光記録方法である。ここで、さらに $\alpha_2 + \beta_1 = 1.0$ とすれば、パルス幅に関する独立パラメータは α_1 、 α_c 、 β_m の3個となり、より簡便化される。

【0104】

なお、EFM+変調では n として1から14までのすべての整数をとるわけで

はなく、3から11までと14だけを取りうるが、本発明の趣旨と矛盾するものではない。場合によっては、(1, 7)ランリンクスリミテッド符号であってもかまわない。符号論理上、いわゆるDVDとの互換性がとれないこと自体は、本発明趣旨と矛盾しない。

ここにおいて、記録密度を一定とするために、1倍速記録時のクロック周期は2倍速記録時の倍になるように設定することは一般的に行われている。実施例に詳述するが、図10のパルスストラテジーを用いる限り、この範囲を逸脱したパラメータでは良好なジッタが得られなかった。

【0105】

本発明は、上記のような等線速度を維持しながらディスク記録領域全面にオーバーライトを行う操作 (constant linear velocity、CLV方式) に代えて、一定回転角速度でディスク全面にオーバーライトを行う操作 (constant angular velocity、CAV方式) に対しても有効である。

通常光ディスクの直径は86mm (3.5インチ)、90mm (シングルCDサイズ)、120mm (CDサイズ)、あるいは130mm (5.25インチ) のような値を取り、記録領域は20-25mmから最大65mm近くに及ぶ。内外周の線速度差は最大3倍程度となる。相変化媒体、特に高密度のマーク長記録において、1種類の層構成で概ね1.5倍以上の広範囲の線速度で良好なオーバーライト特性を示すことは極めて困難である。線速度が速ければ、記録層の冷却速度は速くなるので非晶質マークは形成されやすいが、結晶化温度以上に保たれる時間が短くなって結晶化による消去が困難になる。一方、線速度が遅くなれば、結晶化温度以上に保たれる時間が長くなって結晶化による消去は良好であるが、記録層の冷却速度は遅くなるので、再凝固時に再結晶化しやすくなり、非晶質マークが形成されにくい。

【0106】

この問題を解決するために、内外周で反射層膜厚を変化させて内周で反射層による放熱効果度が大きくなるように調節したりする。あるいは、記録層組成を変化させて、外周で結晶化速度を高め、あるいは内周で非晶質形成に必要な臨界冷

却速度を低めたりすることも提案されている。しかし、そのような分布を与えたディスクの作成は、容易ではない。

一方、本発明の記録媒体を用いれば、前述のようにディスク最外周での線速度が 10 m/s 以下であれば、少なくともその最大線速度において良好なオーバーライトが可能であるような組成、層構成が存在し、内周においては、オーバーライト時のパルスストラテジにおいて相対的にオフパルス区間を増やすなり、オフパルス時のバイアスパワー P_b を低下させて、図 9 で説明した再凝固時の冷却速度を高めるようなストラテジーとすれば良い。

【0107】

本発明を等角回転速度でオーバーライト可能な媒体として利用するためには、前述の可変パルスストラテジーを半径方向のゾーンごとに区切って可変として用いることが望ましい。すなわち、ディスク状記録媒体の記録領域最内周及び最外周での線速度がそれぞれ $2 \sim 4 \text{ m/s}$ 及び $6 \sim 10 \text{ m/s}$ になるような一定の角回転速度で回転させ、半径によって区切られた複数ゾーンの各ゾーン内の平均線速度に応じて記録密度がほぼ一定となるようにクロック周期 T を変化させる。この場合、 $m = n - k$ はゾーンによらず一定として外周部から内周部へいくほど $\theta = P_b / P_e$ 及び、もしくは、 α_i のうちの少なくとも一つを単調に減少させることにより、内周部での低線速度における、冷却速度不足による、不完全な非晶質マークの形成を補償することができる（特開平 9-7176 号公報）。ここで、本記録方式は、最短マーク長 $0.5 \mu\text{m}$ 未満の高密度マーク長変調記録において、最外周の最大線速度 $6 \sim 10 \text{ m/s}$ においても、オーバーライト可能な特性を初めて実現した本発明記録媒体に適用してこそ、良好な記録品質が実現できることは言うまでもない。

【0108】

より具体的には、図 10 で示されたパルスストラテジーをベースに線速に応じたパルスストラテジーを用いることが、可変パルスストラテジー回路を簡便化することができて望ましい。その際に、記録領域を半径方向に p 個のゾーンに分割して、各ゾーンごとにクロック周期とパルスストラテジーを変化させることが、半径位置に応じて連続的に変化させるよりも簡便であり、一般的に行われている

。本発明では、最内周のゾーンを第1ゾーン、最外周のゾーンを第pゾーンとして内周から順にゾーン番号をつけたとき、最内周ゾーン1における平均線速度 $\langle v_1 \rangle$ と最外周ゾーンpにおける平均線速度 $\langle v_p \rangle$ の比が1.5～3とする。線速度比が3倍を大きく越えるような線速度範囲は本発明媒体及び可変パルスストラテジーをもってしても困難であり、したがって、再内周ゾーンで2m/s、最外周ゾーンで10m/sに達するような極端な場合は避けざるを得ない。

【0109】

第qゾーン ($1 \leq q \leq p$ の整数) における最大線速度と最小線速度の比が1.5以下であるようにゾーンの幅を設定するのが望ましい。同一ゾーン内では同一クロック周期と同一パルスストラテジーを用いるのであるが、同一パルスストラテジーでカバーできる線速範囲はおおむね1.5倍が限度だからである。

さてこのように、各ゾーンにおける角速度 ω_q およびクロック周期 T_q を規定されたゾーン記録方式であって、同一ゾーン内では、 ω_q 、 T_q 、 P_e 、 P_b 、 P_w 及び α_i 、 β_i を一定として、第qゾーンにオーバーライト記録されるマーク長変調データの基準クロック周期を T_q 、平均線速度を $\langle v_q \rangle$ 、最短マークを $n_{\min} T_q$ とするとき、最短マークの物理的長さ、 $n_{\min} T_q \langle v_q \rangle$ が

$$0 < n_{\min} \cdot T_q \cdot \langle v_q \rangle < 0.5 \mu m \quad (2)$$

であり、かつ、 $m = n - 1$ もしくは $n - 2$ 、 $0 \leq P_b \leq 1.5 \text{ mW}$ 、 P_e / P_w 比は0.4以上0.6以下の範囲にあるものとし、 $\alpha_1 = 0.3 \sim 0.9$ 、 $\alpha_1 \geq \alpha_i = 0.2 \sim 0.5$ ($2 \leq i \leq m$)、 $\alpha_i + \beta_{i-1} = 1.0$ ($3 \leq i \leq m$)、 $\beta_m = 0.3 \sim 1.5$ であるような可変パルスストラテジーを適用する。パルスストラテジーは以下の法則に則って変化させることが重要である。すなわち、外周ゾーンから内周ゾーンに移行するに伴い、すくなくとも α_i ($2 \leq i \leq m$) は単調に減少するように変化させる。 P_b 、 P_w 、 P_e / P_w 、各 α_i 、 β_1 、 β_m は各ゾーンに応じて可変とする。ここで、 α_i の変更は $0.1 T$ もしくは $0.01 T$ 刻みで変更することが好ましい。最外周ゾーンでの基準クロック T に対して高々 $1/100$ の周期の高周波ベースクロック発生回路を付加しておけば、

すべてのゾーンにおける T_q 及び分割パルス長をこのベースクロックの倍数として発生させることも可能である。DVDでは1倍速での基準クロックは25MHz程度であるから、最高2.5GHz程度、通常は一桁少なくても250MHz程度のベースクロックで十分である。

【0110】

さらに、各ゾーンにおける P_w のうち最大値を $P_{w_{max}}$ 最小値を $P_{w_{min}}$ とするとき、

$$P_{w_{max}} / P_{w_{min}} \leq 1.2, P_e / P_w = 0.4 \sim 0.6, 0 \leq P_b \leq 1.5 \text{ mW}$$

とすることが本発明記録媒体では可能である。3種のパワーの設定範囲を限定できるので、パワー発生回路を簡便化できる。本発明では、特に P_w 、 P_e / P_w 比、 P_b を一定として、パルス分割方式のみを変更することで、3～8m/sのすべての線速に対応することも可能である。パルス分割パラメータのうち、特に β_m もゾーンによらず一定とし、 α_1 と α_m のみをゾーン依存パラメータとすることもできる。実施例で述べるように、本発明では実際にそのような使用方法が可能であり、ドライブの記録パルス制御回路を簡便化する上で極めて有用なことである。

【0111】

本発明においては、記録時において光学ヘッドの半径位置情報から、記録媒体上に仮想的にゾーンを設定して記録を行っても良いし、ディスクにあらかじめ記載されたアドレス情報やゾーン情報にしたがって、ディスク上に物理的にゾーン構造を設けてもよい。仮想的であろうが、明示的であろうが、ゾーンによって決まる線速度に応じた記録パルスストラテジーを選定すればよい。

【0112】

以下では、ゾーン記録方式のうち、 ω_q が一定値 ω_0 をとる、すなわち、記録時のディスクの回転自体は常に一定である、ZCAV (Zoned Constant Linear Velocity) 方式についてより具体的に述べる。第 q ゾーンにおける記録データの基準クロックを T_q とすると、ZCAV方式においては、記録線密度がほぼ一定であるように、外周部のゾーンに移行するほ

ど、記録データの基準クロック T_q を小さくすることが必要である。

【0113】

すなわち、第 q ゾーンにおける平均線速度を $\langle v_q \rangle_{ave}$ 、第 q ゾーンにおける記録データのクロック周期を T_q とするとき、

$$\langle v_q \rangle_{ave} \cdot T_q = \text{一定} \quad (3)$$

となるように、ゾーンに応じて T_q を変化させる。さらに、同一ゾーン内の最大線速と最小線速を一定の範囲内にするようにゾーンの幅を制限する必要があるが、通常は、

ゾーン q における v_q の最大値と最小値を、 $\langle V_q \rangle_{max}$ 、 $\langle V_q \rangle_{min}$ とするとき、

$$(\langle v_q \rangle_{max} - \langle v_q \rangle_{min}) / (\langle v_q \rangle_{max} + \langle v_q \rangle_{min}) < 10\% \quad (4)$$

となるようにゾーンの幅が決定される。線速度は半径 r に比例するから、単純にゾーン q の平均半径 $\langle r_q \rangle_{ave}$ の $\pm 10\%$ の半径が許容されると考えて良い。半径 25 mm であれば 5 mm 幅 ($\pm 2.5\text{ mm}$)、 50 mm であれば、 10 mm 幅 ($\pm 5\text{ mm}$) である。ゾーンの幅はこの条件を満たす限り等分割される必要はないが、最内周ゾーンの許容幅に合わせて等分割してもよい。その場合、記録領域幅にもよるが、 $35-40\text{ mm}$ 幅の記録領域については、概ね 20 個以上に分割する必要がある。

【0114】

(3) 及び (4) 式の条件は、記録線密度が一定であるということであり、 n Tマークのマークの幅が一定である、あるいは、チャネルビット長が一定である、と言い換えても良い。チャネルビット長はトラックに沿った1チャネルビットあたりの長さであり、基本的には (3) 式で定義される。

(4) 式では同一記録条件で線速を変えながら、あるいはクロック周期を変えながらジッタ等のマーク長依存性を測定したときに信号品質の劣化がない範囲で規定される。実施例で詳述されるが、例えば最短マーク長 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 程度では、本発明記録媒体の場合、 $\pm 10\%$ 程度までは実用的なレベルのジッタが得られる。(4) 式の条件はこの実験事実依存している。より好ましくは $\pm 5\%$ 程度で

あろう。

【0115】

もちろん、再生系のイコライザー等の制約条件からより、ゾーン幅を狭くしなければならぬ場合もあるが、ゾーン幅を狭める方向は、本発明媒体としては、なんら問題はない。

さて、より具体的な例として、DVDと同等の記録密度を実現するために、最内周ゾーンの開始位置が半径20から25mmの範囲、再外周ゾーンの終了位置が半径55から60mmの範囲にあるようにした場合、記録領域の半径は約35～40mmである。

【0116】

そして、ディスクを最内周の第1ゾーンにおいて $\langle v_1 \rangle_{ave} = 3 \sim 4 \text{ m/s}$ となるように等角速度で回転させ、波長600から680nm、開口数NAが0.55以上0.65以下の対物レンズによって集束されたレーザー光ビームを該基板を介して記録層面に照射し非晶マークをオーバーライトする光記録方法であって、 n として1から14までのいずれかの整数をとり、 $\omega_q = \omega_0$ 、 $m = n - 1$ 、 P_b 、 P_e/P_w 、 $\beta_m = 0.3 \sim 1.0$ はゾーンによらず一定とし、最内ゾーン（第1ゾーン）においては、

$$\alpha_1^1 = 0.3 \sim 0.8, \alpha_1^1 \geq \alpha_i^1 = \alpha_c^1 = 0.2 \sim 0.4 \quad (2 \leq i \leq m)$$

$$、\alpha_2^1 + \beta_1^1 \geq 1.0, \alpha_i^1 + \beta_{i-1}^1 = 1.0 \quad (3 \leq i \leq m) \text{ とし、}$$

最内ゾーン（第 p ゾーン）においては、

$$\alpha_1^p = 0.3 \sim 0.8, \alpha_1^p \geq \alpha_i^p = \alpha_c^p = 0.3 \sim 0.5 \quad (2 \leq i \leq m)$$

$$、\alpha_i^p + \beta_{i-1}^p = 1.0 \quad (2 \leq i \leq m)、$$

かつ、 $\alpha_c^p > \alpha_c^1$ とし、

その他のゾーンにおいては、 $P_{w_{min}} \leq P_w \leq P_{w_{max}}$ 、 $\alpha_c^1 \leq \alpha_c^q \leq \alpha_c^p$ 、かつ、 α_1^q は α_1^1 と α_1^p の間の値を補間して用いる。この場合、前述のように、補間は0.1Tもしくは0.01T刻みで行うことが望ましい。

【0117】

特に、本発明媒体においては、 $\alpha_1^1 < \alpha_1^p$ かつ $\beta_2^1 > \beta_2^p$ であって、第 q ゾーンにおいては、 α_1^q 及び β_2^q に対して、 $\alpha_1^1 \leq \alpha_1^q \leq \alpha_1^p$ 、 $\beta_2^1 \geq$

$\beta^q_2 \geq \beta^p_2$ となるように補間した値を用いる場合もある。

さらに、本発明媒体の一例では、 P_w 、 P_e/P_w 比、 P_b 、及び β_1 を線速によらず一定として、 α_1 、 α_c のみを上記のように変更すれば3～8m/sをすべてカバーする広い線速範囲で良好なオーバーライト特性を得ることも可能である。

【0118】

ここで、各ゾーンにおける少なくとも P_e/P_w 比、 P_b 、 β_m 、 $(\alpha_1^1, \alpha_{P_1}^1)$ 、 $(\alpha_c^1, \alpha_{P_c}^1)$ 、 $(P_{w_{min}}, P_{w_{max}})$ の数値があらかじめ基板上の記録領域の最内周もしくは最外周端に隣接して、凹凸ピット、あるいは、溝蛇行信号として記載されていれば、各記録媒体ごと、そして各ゾーンごとにドライブが最適のパルスストラテジー及びパワーを選択することができて都合がよい。あるいは、溝蛇行信号や凹凸ピットによって記載されているアドレス情報にくわえて、各アドレスが属する半径位置もしくはゾーンにおける最適パルスストラテジーを併せて記載しておき、アクセスする際にアドレス情報を読み出すとともに該パルスストラテジー情報も読み出し、パルスストラテジーを切り替えるようにすれば補正することなく、該記録媒体及び該アドレスの属するゾーンに適したパルスストラテジーを使用できる。

【0119】

このようにして、特に最短マーク長、あるいはチャンネルビット長が記録半径によらずほとんど一定となるようにZCAV方式で記録された本発明の記録媒体は、該記録済みマークを再生して得られる、基準クロック周期をもとに、データクロックと回転同期信号を発生させて、回転制御を行うCLV方式の再生専用ドライブにおいて、そのまま再生することが可能である。

【0120】

すなわち、上記のようにチャンネルビット長が±10%未満の精度で一定となるように、ゾーンを細かく区切り、各ゾーンにおいて記録データの基準クロック周期 T_q を変化させるZCAV方式で記録された情報は、該記録済みマークから生々されるデータの基準クロック周期 T_q' が、該CLV方式の再生専用ドライブでの基準データクロック T_r とほぼ一致するようにPLL(Phase Lock Loop)方式により回転同期制御することが可能であるから、多少の線速のゆらぎやチャンネルビット長のゆらぎがあっても、該再生専用ドライブでの再生回路でそのままデコードできるのである。

【0121】

特に、記録時においてすべてのゾーンで最短マーク長が $0.4 \mu m$ でほぼ一定になるように記録されたEFM+変調データは、該記録マークから生成される回

転同期信号からPLL制御によるCLV回転同期が達成され、同時に25～27 MHzの範囲にあるデータ用の基準クロック T_r が発生され、このクロックに基づいて、ゾーン間の遷移を意識することなく、まったくシーケンシャルなCLV記録媒体としてを基準として再生することができる。もちろん、 T_r が $T_r/2$ となるように回転同期が達成されれば、2倍速による再生が可能となる。このようなPLL方式による回転同期信号の発生回路等は、本発明の要旨を越えるが、すでに市販されているDVDプレーヤーやDVD-ROMドライブで実現された方式をそのまま使用できる。

【0122】

なお、当然のことながら、再生互換性を確保するためには、変調方式やチャネルビット長、反射率、変調度、ジッタ等の物理パラメータだけでなく、記録されるデータのブロック構造や、エラー訂正符号まで含むデータの論理構造が例えばDVD規格に定められたものに合致していなければならないことはいうまでもないが、そのような論理データ構造の互換性は本発明の趣旨を越える。

【0123】

さて、DVDと物理的に再生互換性を確保するためには、溝内記録であることが望ましいが、溝自体のプッシュプル信号を小さく目にする必要がある。溝自体のプッシュプル信号が大きいと再生時に使用するDPD法でのトラッキングサーボ信号が小さくなるからである。溝深さをプッシュプル最大となる $\lambda/(8n)$ より浅くして溝深さによる位相差を小さくする必要がある。ここで、 λ は再生光波長である。 n は基板の屈折率である。しかし、記録時には通常プッシュプル信号を用いるので、ある程度の大きさは必要である。好ましい溝深さは $d = \lambda/(20n) \sim \lambda/(10n)$ である。 $\lambda/(20n)$ より浅すぎるとは、記録時のプッシュプル信号が小さくなりすぎ、 $\lambda/(10n)$ より深くては再生時のトラッキングサーボが安定しない。

【0124】

より具体的には、記録再生波長が630～660 nm程度となるからやや狙い目は浅めになるが、30から40 nmの範囲であることが望ましい。

さらに、溝幅は溝幅 $w = 0.2 \sim 0.35 \mu m$ であることが望ましい。これよ

り狭くいとプッシュプル信号が小さくなりすぎ、適正な範囲を逸脱する。さらにまた、記録後の溝内の平均反射率を R_{Ga} 、溝間の平均反射率を R_{La} とすると、 $R_{Ga} < R_{La}$ となるようにするためには、記録後の反射率が低下するような本発明記録媒体に対しては、溝幅が溝間幅より狭いことが望ましい。DVDにおけるトラックピッチは $0.74 \mu m$ であり、書き換え型媒体においてもこのトラックピッチを維持することが望ましいから、溝幅は $0.37 \mu m$ より狭いこと、実質的には $0.35 \mu m$ より狭い必要がある。

【0125】

このような溝形状を有する溝に、図6で規定される変調度0.5以上となるような層構成を媒体を設け、上記のようなパルスストラテジーを用いて記録すると、良好なDPD法でのトラッキングサーボが得られる。

なお、記録時に未記録の特定トラックにアクセスするために、また、基板を一定線速度で回転させる同期信号を得るために、トラッキング用の案内溝を周期的に変形させることがある。この場合、トラック横断方向に蛇行した、wobbleを形成していることが望ましい。すなわち、該記録用の溝が一定周波数 f_{wo} で蛇行変調されていれば、少なくともPLL方式により回転同期用の信号が取り出せる。その蛇行の振幅が20以上100nm (peak-to-peak値)であることが望ましい。20nm未満では振幅が小さすぎて、SN (signal to noise) 比が悪くなるし、100nmでは図6に示す記録信号のエンベロープの上下端がwobble信号に由来する低周波成分を多く含み、再生信号の歪みが大きくなるので好ましくない。

【0126】

さらに、該蛇行周波数 f_{wo} を搬送波として特定のアドレス情報に従って周波数もしくは位相変調された蛇行を形成すれば、アドレス情報をwobble信号より取得できる。回転同期用の基準信号 f_{wo} を一定として、基板をCLVモードで回転させて溝蛇行信号を形成した場合、 f_{wo} から生成された基準信号もしくはその倍数あるいは約数からデータ用の基準クロック信号Tを発生させることも可能である。通常、wobbleの周期はデータの周波数成分より、十分低周波か高周波に設定し、データ信号成分との混合を防止し、帯域フィルタ等で容易に分別

できるように設定される。特に、 f_{wo} がデータの基準クロック周期より 1-2 桁程度低くすることは記録可能 CD 等でも実用化されている。CLV モードの媒体では PLL 回転同期が達成されたのち、 f_{wo} を 2 桁程度通倍してデータ基準クロックを生成する。一般的にこのような方法で生成されたデータ基準クロックは、回転同期のゆらぎの影響 (f_{wo} の 0.1-1% のオーダー) で、データ基準クロック (周波数) と同じオーダーの揺らぎを伴いやすい。データの検出にかかわるウィンドーマージンが悪化する。そこで、溝蛇行信号とは別に、データ基準クロックのゆらぎを補正するために、一定データ長毎に、凹凸ピットや題振幅の wobble を挿入することも有効である (特開平 8-329473 号公報、同 9-326138 号公報)。一方、 f_{wo} がデータ基準クロック周波数 $1/T$ と同程度もしくは高周波数であれば、すなわち

$$f_{wo} > 0.1 T \quad (5)$$

とすれば、回転同期達成後、とりだされた wobble 信号をもとに、そのままデータ基準クロックを発生しても十分な精度が確保できる。

【0127】

本発明を等角回転速度でオーバーライト可能な媒体として利用するために、前述の可変パルスストラテジーをゾーンごとに区切って可変として用いる ZCAV (zoned CAV) 法において、ゾーンの幅及びデータ用基準クロック周期を (3)、(4) 式を満たすように設定し、記録領域全面において実質的に等線速密度を達成する場合、 f_{wo} を T_q の倍数もしくは約数として、周波数 f_{wo} をゾーンごとに変更しながら、一定角回転速度 ω_0 で溝蛇行を形成すれば、一定回転速度 ω_0 で回転しながらも、 f_{wo} で生々される基準クロックもしくはその通倍数周波数をデータ用の基準クロック T_q として発生させることができる。この際に、(5) 式を満たすような比較的高周波の wobble と合わせて用いると、各ゾーンごとのデータ基準クロックの生成が容易になり、ゾーンごとに基準クロック T_q を変化させ、可変パルスストラテジーをこの信号に同期させて発生させることができ、分割された各パルスの位置精度やゆらぎが低減できて好ましい。

【0128】

以上、本発明の極めて限定的かつ具体的な応用例である低反射率ながら DVD

と互換性のある書き換え可能媒体の規格に準拠した光学特性を実現するための方策を述べたが、本発明は相変化媒体一般のマーク長記録における線速度依存性及び記録パワー依存性を改善するのに有効であり、特に、この書き換え型DVDに限定されるものではない。特に、今後高密度化に有望と思われる400から500nmの青色レーザー光と $NA=0.6$ 以上の光学系を用いた、 $0.1\sim0.3\mu m$ の最短マーク長を含むマーク長変調記録する場合でも、本発明記録媒体及び記録方式は有効であると考えられる。その場合、特にトラック横断方向の温度分布を平坦化することに留意する必要があり、特に、上保護層厚みを5以上15nm以下と極めて薄くすることが有効である。400nmの短波長の下限近くでは、より好ましくは、10nm以下とする。

【0129】

さらに、発明記録媒体は溝内記録に限定されるものではなく、溝と溝間の両方に記録を行ういわゆるランド&グルーブ記録(L&G記録)に適用しても、高密度マーク長変調記録を実現できる。この場合、クロストークを低減するために、溝深さ $d=\lambda/(5n)\sim\lambda/(7n)$ もしくは $\lambda/(3.5n)\sim\lambda/(2.5n)$ とすることが望ましいことが知られている。溝幅GWと溝間幅LWがともに 0.2 以上 $0.4\mu m$ 未満とすることで高密度化と安定したトラッキングサーボ性能が得られ、かつ、GW/LW比が 0.8 以上 1.2 以下であれば、溝及び溝間双方の信号品質を同等に保てる。

【0130】

なお、繰り返しになるが、従来「急冷構造」と呼ばれる層構成概念では、実際上GeTe-Sb₂Te₃疑似2元合金近傍組成の記録層に対して、単に急冷効果にのみ注目したために、記録感度の低下を招く問題があったし、線速依存性をかえって悪化させたりする場合があった。

これに対して、本発明では、Sb_{0.7}Te_{0.3}共晶点近傍組成をベースとする記録層に対して、上部保護層での熱拡散の遅延時間を考慮し、一定遅延時間後の冷却効果を有効に利用するために記録層上部保護層の膜厚及び反射層の熱伝導率に格別の制限を設けたことで実用上飛躍的な改善をもたらすものであり、産業上の利用価値が高いといえる。

【0131】

また、本発明により、線速マージンが広がったことで、いわゆるCAV (constant angular velocity) やZCAV (zoned CAV) といった回転速度一定で使用されるディスクの内外周における線速差で生じる、記録特性差の問題を克服できる。CAV記録を採用すれば、半径いごとにディスク回転角速度を変更する必要がなく、アクセス時間の短縮がはかれる。

【0132】

【実施例】

以下、実施例を示すが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

以下の実施例では、基板は射出成形で作成した。基板は厚さ0.6mmの射出成形されたポリカーボネート樹脂基板とし、特に断らない限り、トラックピッチ0.74 μ m、幅0.34 μ m、深さ30nmの溝をスパイラル上に形成したものを用いた。

なお、溝形状は、U溝近似の光学回折法を用いて測定した。

【0133】

もちろん、走査型電子顕微鏡や走査型プローブ顕微鏡で溝形状を実測しても良い。この場合、溝深さの半分の位置における溝幅を用いる。

該基板上に、図3の4層構成を成膜後、その上に紫外線硬化樹脂からなる保護層をスピコートによって設け、もう1枚同じ層構成を有する0.6mm厚基板と貼り合わせた。

【0134】

成膜直後の記録層は非晶質であり、長軸約90 μ m、短軸約1.3 μ mに集光した波長810～830nmのレーザー光ビームにより線速3.0から6.0m/sの範囲内で適当な線速度を選んで、初期化パワー500～700mWを照射して全面結晶化させ初期（未記録）状態とした。

各層組成は蛍光X線分析、原子吸光分析、X線励起光電子分光法等を組み合わせて確認した。

【0135】

記録層、保護層膜の密度は基板上に数百nm程度に厚くつけた時の、重量変化から求めた。膜厚は蛍光X線強度を触針計で測定した膜厚で校正して用いた。

反射層の面積抵抗率は4探針法抵抗計{L o r e s t a F P、(商品名)三菱油化(現ダイアインストルメント)社製}で測定した。

抵抗測定は、絶縁物であるガラスもしくはポリカーボネート樹脂基板上に成膜した反射層、あるいは、図3の4層構成(紫外線硬化樹脂保護コート前)成膜後、最上層となる反射層で測定した。

【0136】

上部保護層が誘電体薄膜で絶縁物であるため、面積抵抗率測定に影響はない。

また、実質的に無限大の面積とみなせる、直径120mmのディスク基板形状のまま測定している。

得られた抵抗値Rを元に以下の式で、面積抵抗率 ρ_s 及び体積抵抗率 ρ_v を計算した。

【数2】

$$\rho_s = F \cdot R \quad (6)$$

$$\rho_v = \rho_s \cdot t \quad (7)$$

ここで、tは膜厚、Fは測定する薄膜領域の形状で決まる補正係数であり、4.3~4.5の値をとる。ここでは、4.4とした。

【0137】

記録再生評価にはパルステック製DDU1000評価機を用いた。

光ヘッドの波長は637nm、NAは0.6もしくは0.63である。

記録には図10に示したパルスストラテジーで $m=n-1$ の場合を用いた。Pbはすべての線速度において再生パワーと同じ1.0mWで一定とした。Pe/Pwは特に断らない限り、0.5で一定とし、Pwを変化させて変調度及びジッタを測定した。記録信号は、DVDで用いられている8-16変調(EFM+)ランダム信号とした。また特に断らない場合は、単一トラックのみ記録した状態で測定をおこなったので、クロストークの影響は入っていない。マーク長方向の記録密度を向上させる本発明にとってクロストークは本質的ではない。

【0138】

再生は常に線速3.5 m/sで行い、ジッタはイコライザー通過後の再生信号をスライスして2値化後に測定した（測定値は基準クロックTに対する％で表示する）。イコライザーの特性は再生専用DVD規格に準拠した。基準クロックT = 38.2 nsec. (26.16 MHz) に対して概ね10％未満（より好ましくは8％未満）のジッタ及び50％以上の変調度、好ましくは60％以上、が得られることが再生専用DVDディスクとの互換性を保つ上で重要なことである。さらにまた、繰り返しオーバーライト後のジッタ増加が少なく、最低限100回後でも13％未満を維持できることが望ましい。

【0139】

なお、再生専用DVDとの互換性確保の立場からは650-660 nmでの再生光での測定が重要であるが、本発明媒体において波長依存性は、単に集束光ビーム形状にわずかに影響するだけであり、再生光学系を調整すれば、本発明で利用したような637 nm光学系と同様のジッタが660 nm光学系でも得られることは確認されている。

【0140】

（実施例1及び比較例1）

下部保護層 (ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀を64 nm、Ge_{0.05}Sb_{0.73}Te_{0.22}記録層を18 nm、上部保護層 (ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀を20、30、40 nmとし、反射層を膜厚200 nmもしくは250 nmのAl_{0.995}Ta_{0.005}合金とした。

すべての薄膜はスパッタ法で真空を解除せずに作成した。

【0141】

反射層の成膜は到達真空度 2×10^{-4} Pa以下、Ar圧0.54 Pa、成膜レート1.3 nm/秒で行った。

その体積抵抗率は55 nΩ・m、面積抵抗率は0.28 Ω/□であった。

酸素、窒素等の不純物はX線励起光電子分光での検出感度以下で、全部併せてもほぼ1原子％未満であると見なせる。(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀保護層の膜密度は3.50 g/cm³で理論的バルク密度3.72 g/cm³の94％であ

った。また、記録層密度はバルク密度の90%であった。熱シミュレーションから見積もった保護層の熱伝導率は $3.5 \times 10^{-4} \text{ pJ} / (\mu\text{m} \cdot \text{K} \cdot \text{nsec})$ であった。

【0142】

図10(a)のパルスストラテジーを1倍速及び2倍速それぞれにおいて、各層構成ごとに最適化し、初回、10、1000回オーバーライト後のジッタを測定した。測定には記録、再生ともに637nm、NA=0.63の光学系を用いた。

表-1に各層構成における最適パルスストラテジー、ジッタ、Rt op、変調度をまとめた。記録層膜厚が30nmではどのようにしても13%未満のジッタは得られなかった。

【0143】

また、上部保護層膜厚が30nmでは、初期のジッタは良好であるが、繰り返しオーバーライトによるジッタ増加は、上保護層20nmの場合にくらべて若干多かった。比較例である上保護層膜厚が40nmでは初期ジッタも13%以上であり、また、繰り返しオーバーライトで急激に悪化して、20%以上になり、測定として不確かなレベルにまで悪化した。

【0144】

さらに、比較例1(h)からわかるように記録層膜厚が30nmと厚いと初回記録ジッタも悪く、繰り返しオーバーライトによるジッタの悪化が著しい。比較例1(i)から下部保護層膜厚が45nmの薄い場合でも、繰り返しオーバーライト耐久性が悪いことがわかる。

また、反射層の厚みを200nmから250nmにすると、いっそう良好なジッタが得られた。ここに示した層構成はすべて「急冷構造」に属するものであるが、このような高密度のマーク長記録においては、使用できる範囲が極めて限定的であり、「超急冷構造」としなければならないことがわかる。

【0145】

実施例1の層構成(g)において詳細なジッタの記録パワー依存性を繰り返しオーバーライト10回後まで測定した。ストラテジーは図10をベースに $m=n$

-1で一定とし、1倍速、及び2倍速においてジッタの α_1 及び α_c 依存性を $P_e/P_w=0.5$ 、 $P_w=14\text{ mW}$ 、 $\beta_m=0.5$ で測定した。

2倍速では $\alpha_1=0.5$ 、 $\alpha_c=0.4$ 、 $\beta_m=0.5$ 、 $P_w=14\text{ mW}$ 、1倍速では $\alpha_1=0.7$ 、 $\alpha_c=0.3$ 、 $\beta_m=0.5$ 、 $P_w=14\text{ mW}$ とした。この場合、2倍速では、 $\Sigma\alpha_j=0.3n$ ($n=3$)、 $0.33n$ ($n=4$)、 $0.34n$ ($n=5$)、 $0.38n$ 以下 ($n=6\sim14$)であった。1倍速では、 $\Sigma\alpha_j=0.5n$ ($n=3$)、 $0.33n$ ($n=4$)、 $0.32n$ ($n=5$)、 $0.32n$ 未満 ($n=6\sim14$)であった。

【0146】

図12(a)，(b)には1、2倍速における初回記録ジッタ(Jitter)と、10回オーバーライト後のジッタ、図6の I_{top} に相当する反射率(R_{top})及び変調度(Modulation, Mod)の P_w 依存性を示した。図13(a)，(b)には1、2倍速におけるジッタ、反射率及び変調度のオーバーライト1000回後までの値を示した。本組成及び層構成を有する媒体は1倍速でも2倍速でも、ジッタは、10回程度までは漸増するが10回以降は安定化し、図13(a)，(b)に示すように、ジッタ、変調度、反射率ともに1000回までほとんど全く劣化しない。

【0147】

本媒体を 9 m/s で、上記2倍速(7 m/s)と同じパルスストラテジーで線密度一定となるようにクロック周期のみ 14.9 nsec として $P_w=14\text{ mW}$ でオーバーライトした。消去比は 30 dB 以上で十分なのであるが、このような高速のパルス切り替えでは、評価に使用した信号源及びレーザーダイオードの応答に問題があり、必ずしも十分な特性が選られない可能性があったが、それにもかかわらず、 11% 未満の良好なジッタが得られている。なお、2倍速以上の記録パワーが 14 mW と若干高めであるが、これも記録用レーザーの応答が遅れぎみで、十分ピークパワーに達しておらず 90% 程度であることも出力波形の観察からわかった。この点が改善されれば 1 mW 以上の感度改善も可能であり、ジッタも 1% 以上改善されるとの感触を得ており、実用上、全く問題ないレベルである。

【0148】

実施例1 (g) の媒体については、 $3 \sim 8 \text{ m/s}$ の範囲において、 $P_w = 14 \text{ mW}$ 、 $P_b = 1 \text{ mW}$ 、 $P_e / P_w = 0.5$ 、 $\beta_m = 0.5$ で一定で、 α_1 と α_c のみを変化させること良好なジッタが得られた。すなわち、 $3 \sim 5 \text{ m/s}$ にかけては、 $\alpha_1 = 0.7$ 、 $\alpha_c = 0.35$ 、 $5 \sim 7 \text{ m/s}$ にかけては、 $\alpha_1 = 0.65$ 、 $\alpha_c = 0.4$ 、 $7 \sim 8 \text{ m/s}$ にかけては $\alpha_1 = 0.55$ 、 $\alpha_c = 0.45$ というように少なくとも3段階に変化せれば、概ね9%未満の良好なジッタが得られた。もちろん、より細かく、 1 m/s 刻みで、 α_1 、 α_c を変化させれば、各線速度においてより良好なジッタが得られる。

【0149】

なお、 $P_w = 11 \sim 14 \text{ mW}$ において、 P_e / P_w は $0.4 \sim 0.5$ で最良のジッタが得られた。また、 P_b は 1.5 mW を越えるとジッタが急激に悪化した。 $P_e / P_w = 0.5$ で P_b 依存性を調べると 1.0 mW 未満ならほぼ同様のジッタが得られた。すなわち、 P_b / P_e は 0.2 未満でなければならぬ。

さらに、実施例1 (g) の媒体に対して、記録マーク長依存性を1倍速において下記のように測定した。

【0150】

図14 (a) に、 $NA = 0.6$ の光学系を用い、EFM+変調において最短マーク長 (3T) を、 $0.5 \mu\text{m}$ 程度から短縮していったときの、ジッタのマーク長依存性を示す。記録線速は 3.5 m/s で一定であり、パルスストラテジーも上記のもので一定とし、クロック周期を変化させてマーク長を変化させた。ただし、最短マーク長が $0.46 \mu\text{m}$ 以上の場合は、 5 m/s に再生速度をあげた。そうしないと装置上、CLV制御が困難になるためであり、ジッタの測定値に本質的な影響はない。最短マーク長 $0.4 \mu\text{m}$ が再生専用DVD規格に対応している。ジッタ13%では $0.38 \mu\text{m}$ 程度まで使用可能であることがわかる。 $NA = 0.63$ の光学系を用いると約2%程度のジッタ低減が可能であることを確認している。また、再生時のイコライザーを更に最適化していくとやはり2%程度のジッタ低減も可能であった。これに加えて、 $NA = 0.65$ 程度を使用すれば $0.35 \mu\text{m}$ でも十分良好なジッタが得られると考えられる。

【0151】

一方、図14(b)に比較例1(d)の媒体に対して同様のマーク長依存性を測定した結果を示す。全体に実施例1(g)にくらべジッタが高めであるが、概ねマーク長 $0.45\mu\text{m}$ 以上では、実用上問題のないレベルのジッタが得られている。しかし、 $0.45\mu\text{m}$ 未満で急激にジッタが増加し、マーク長 $0.4\mu\text{m}$ では13%以上となり使用不可能なレベルである。このように、本発明層構成における上部保護層限定は、本発明が対象とする高密度記録で特に顕著な効果をもたらすことがわかる。

【0152】

本記録媒体にEFM+ランダムパターンを複数トラックにわたって記録後、基板を再生レーザー光の光軸に対して意図的に傾けて、再生時のジッタの変化を測定した。光学系は $NA=0.6$ である。図15に測定結果を示した。いわゆるチルトマージンはラジアル方向で $\pm 0.7\sim 0.8$ 度、円周方向で $\pm 0.5\sim 0.6$ 度であり、実用的なドライブシステムにおいて、十分問題のないレベルであった。

【0153】

<加速試験>

この貼合わせ後のディスクを $80^\circ\text{C}/80\%\text{RH}$ の高温高湿下で加速試験を行った。加速試験投入前に、上記最適ストラテジー及び $P_w=13\text{mW}$ でランダムパターンを記録したトラックを用意した。500時間後、1000時間後に再度ジッタを測定したところ、1000時間後に1%程度悪化したのみであった。また、1000時間後に改めて同一条件で記録を行ったところ、2%程度の悪化が見られたが、実用上問題ないレベルである。

【0154】

<対再生光安定性>

再生光パワーを 1.2mW まで増加させたが、10分程度では全く劣化しなかった。 1.0mW において100万回まで繰り返し再生光を照射したが、ジッタの増加は2%未満であった。

【0155】

(実施例 2 及び比較例 2)

実施例 1 及び比較例 1 において、記録層組成のみを $\text{Ge}_{0.05}\text{Sb}_{0.71}\text{Te}_{0.24}$ として、表-2 に示すような層構成で検討を行った。測定はやはり $\text{NA}=0.63$ の光学系である。実施例 2 (a) については実施例 1 (a) と同様、1 倍速と 2 倍速では良好な特性が得られたが、 9 m/s では実施例 2 (a) より 1-2% ジッタが高めであった。

【0156】

【表 1】

表 - 1

	下部 保護層 (nm)	記録層 (nm)	上部 保護層 (nm)	反射層 (nm)	記録バリス		Pw βn-1 (mW)	Pe (mW)	Rtop (%)	変動度 初回記録 シフト (%)	10回DOW後シフト	100回DOW後シフト		
					α1	αc					(%)	(%)	(%)	
実施例1(a)	64	16	20	200	0.5	0.4	0.5	14	7	17	61	6.9	7.9	8.7
実施例1(b)	64	18	20	200	0.5	0.4	0.5	14	7	18	60	7.1	8.3	8.9
実施例1(c)	64	20	20	200	0.5	0.4	0.5	14	7	19	57	7.6	9.8	9.8
実施例1(d)	64	16	30	200	0.3	0.3	0.6	13.5	6.7	15	65	8.2	9.3	10.2
実施例1(e)	64	18	30	200	0.3	0.3	0.6	13.5	6.7	16	62	8.2	9.9	10.5
実施例1(f)	64	20	30	200	0.3	0.3	0.6	13.5	6.7	17	60	8.2	11.1	11.6
比較例1(a)	64	16	40	200	0.3	0.25	0.9	12	6	12	54	>13	>13	>13
比較例1(b)	64	18	40	200	0.3	0.25	1.3	12.5	6.2	14	51	>13	>13	>13
比較例1(c)	64	20	40	200	0.3	0.25	1.3	13.5	6.7	15	50	>13	>13	>13
実施例1(g)	64	16	20	250	0.5	0.4	0.5	14	7	17	61	6.9	7.5	7.4
実施例1(h)	64	18	20	250	0.5	0.4	0.6	14	7	18	61	6.9	7.8	7.9
実施例1(i)	64	20	20	250	0.5	0.4	0.6	14	7	19	59	6.8	8.7	8.8
実施例1(j)	64	16	30	250	0.3	0.3	0.6	13.5	6.7	14	68	7.5	8.9	9.8
実施例1(k)	64	18	30	250	0.3	0.3	0.6	13.5	6.7	15	65	7.1	9	9.6
実施例1(l)	64	20	30	250	0.3	0.3	0.6	13.5	6.7	16	59	7.3	10.6	11.6
比較例1(d)	64	16	40	250	0.3	0.25	0.8	12.5	6.2	12	61	>13	>13	>13
比較例1(e)	64	18	40	250	0.3	0.25	0.6	13.5	6.7	14	61	10.9	>13	>13
比較例1(f)	64	20	40	250	0.3	0.25	1.3	13	6.5	15	54	>13	>13	>13
実施例1(m)	58	18	20	200	0.5	0.4	0.5	14	7	18	61	6.6	8.2	9.1
実施例1(n)	58	20	20	200	0.6	0.4	0.5	14	7	19	59	8.2	10.1	10.6
実施例1(o)	58	18	20	200	0.3	0.3	0.8	12	6	16	58	8.9	11.7	13
比較例1(g)	58	18	40	200	0.3	0.25	1.3	12.5	6.2	14	53	>13	>13	>13
実施例1(p)	70	16	20	200	0.5	0.4	0.5	14	7	17	58	7.2	7.9	8.3
実施例1(q)	70	18	30	200	0.5	0.4	0.5	14	7	18	60	6.7	7.8	8.3
実施例1(r)	70	20	40	200	0.5	0.4	0.5	14	7	19	57	6.9	8.5	9
実施例1(s)	70	23	20	200	0.5	0.35	0.5	14	7	24	59	9	9.7	10.5
比較例1(h)	70	30	20	200	0.5	0.35	0.7	(14)	(7)	27	50	>13	>13	>13
比較例1(i)	45	18	20	200	0.5	0.4	0.5	14	7	19	60	7.2	10.5	>13

【0157】

【表2】

表-2

	下部保護層 (nm)	記録層 (nm)	上部保護層 (nm)	反射層 (nm)	記録ハルス $\alpha 1$	ストラテジ $\beta n-1$	Pw (mW)	Pe (mW)	Rtop (%)	変調度 (%)	初回記録 ジッタ (%)	10回DOW後ジッタ (%)	100回DOW後ジッタ (%)
実施例2(a)	64	16	20	200	0.4	0.4	14	7	17	61	8.7	9.3	9.2
実施例2(b)	64	18	20	200	0.4	0.4	14	7	18	60	8.9	9	9
実施例2(c)	64	20	20	200	0.5	0.4	14	7	18	62	7.9	8.8	9.1
実施例2(d)	64	16	30	200	0.3	0.35	11.5	5.7	15	62	8	9.3	9.7
実施例2(e)	64	18	30	200	0.3	0.35	12	6	16	62	8.4	9.6	10.6
実施例2(f)	64	20	30	200	0.3	0.35	12.5	6.2	16	59	8.1	10.4	11.1
比較例2(a)	64	16	40	200	0.3	0.25	11	5.5	12	55	>13	>13	>13
比較例2(b)	64	18	40	200	0.3	0.25	12	6	14	52	>13	>13	>13
比較例2(c)	64	20	40	200	0.3	0.25	13	6	14.5	51	>13	>13	>13

【0158】

(実施例3)

層構成は下部保護層 (ZnS)₈₀ (SiO_2)₂₀ を215nm、 $\text{Ge}_{0.05}\text{Sb}_{0.69}\text{Te}_{0.26}$ 記録層を18nm、上部保護層 (ZnS)₈₀ (SiO_2)₂₀ を18nmとし、反射層を膜厚200nmの $\text{Al}_{0.995}\text{Ta}_{0.005}$ 合金とした。本記録層組成は、おおむね5m/s未満で良好な特性が得られるもので、いわゆる1倍速用である。しかし、過剰Sb量がわずかながら、実施例1, 2より少ない分、経時安定性には優れており、記録された情報の保存安定性や繰り返し再生による劣化節、すなわち再生光耐久性を重視するには好ましい選択である。

【0159】

以下は $\text{NA}=0.6$ の光学系で評価した。最適パルスストラテジーは $\text{Pw}=13\text{mW}$ 、 $\text{Pe}/\text{Pw}=0.5$ 、 3.5m/s において、図10のストラテジーで、 $\beta_m=0.5$ で一定として、 α_1 、 α_c を変化させて最小のジッタが得られるように決定した。図16に10回オーバーライト後のジッタの α_1 及び α_c 依存性をジッターの等高線図として示す。 $\alpha_1=0.4\sim0.8$ 、 $\alpha_c=0.3\sim0.35$ とすることでほぼ最良のジッタが得られたので、それを基本とし、 $\alpha_1=0.6$ 、 $\alpha_c=0.35$ を選択した。この場合、 $\Sigma\alpha_i=0.32n$ ($n=3$)、 $0.33n$ ($n=4$)、 $0.33n$ ($n=5$)、 $0.35n$ 未満 ($n=6\sim14$)であった。

【0160】

変調度は60%以上と再生専用ディスクに比べても申し分ない値であった。 Rtop は23%程度であるが、實際上15%以上であれば、既存の再生専用ドライブでも再生が可能であると言われている。

そこで、本発明記録媒体に $\text{Pw}=12.5\text{mW}$ 、 3.5m/s にて画像データを記録し、市販の再生専用playerで再生を試みたところ、フォーカスサーボ、トラッキングサーボ信号、ジッタは通常の再生専用DVDディスクと同等の特性が得られた。

【0161】

<繰り返しオーバーライト耐久性>

図17において、 $\text{Pw}=12.5\text{mW}$ における、ジッタ、 Rtop 、変調度の

繰り返しオーバーライト回数依存性を示した。1000回以上十分安定な特性を示している。

<加速試験>

この貼合わせ後のディスクを80℃/80%RHの高温高湿下で加速試験を行った。加速試験投入前に、上記最適ストラテジー及び $P_w = 13 \text{ mW}$ でランダムパターンを記録したトラックを用意した。500時間後、1000時間後に再度ジッタを測定したところ、1000時間後に0.5%未満悪化したのみであった。また、1000時間後に改めて同一条件で記録を行ったところ、1%程度の悪化が見られたが、実用上問題ないレベルである。

【0162】

<対再生光安定性>

再生光パワーを1.3mWまで増加させたが、10分程度では全く劣化しなかった。1.0mWにおいて100万回まで繰り返し再生光を照射したが、ジッタの増加は1%未満であった。

【0163】

(実施例4)

実施例1(a)の層構成において記録層を $\text{Ge}_{0.05}\text{Sb}_{0.75}\text{Te}_{0.20}$ とした。評価は $\text{NA} = 0.6$ の光学系で行った。

$\alpha_1 = 0.4$ 、 $\alpha_c = 0.3$ 、 $\beta_m = 0.5$ 、 $P_w = 14 \text{ mW}$ 、 $P_e / P_w = 0.5$ において最良のジッタが得られたが、ジッタは10回オーバーライト後で10%をぎりぎりきることができ、1000回後でも13%未満は維持された。

【0164】

<加速試験>

この貼合わせ後のディスクを80℃/80%RHの高温高湿下で加速試験を行った。加速試験投入前に、上記最適ストラテジー及び $P_w = 14 \text{ mW}$ でランダムパターンを記録したトラックを用意した。500時間後に再度ジッタを測定したところ、2%程度悪化したのみであった。また、500時間後に改めて同一条件で記録を行ったところ、3%程度の悪化が見られたが、実用上問題ないレベルである。

【0165】

＜対再生光安定性＞

再生光パワーを1.0 mWまで増加させたが、10分程度では全く劣化しなかった。1.0 mWにおいて100万回まで繰り返し再生光を照射したが、ジッタの増加は3%未満であり13%未満は維持された。

【0166】

(実施例5)

実施例3において記録層を $\text{Ag}_{0.05}\text{Ge}_{0.05}\text{Sb}_{0.67}\text{Te}_{0.23}$ とした媒体を作成した。NA=0.6の光学系で評価した。パルスストラテジー依存性(α_1 及び α_c)を $P_w=13\text{ mW}$ 、 $P_e/P_w=0.5$ 、 $\beta_m=0.5$ で測定したところ図18(a)の等高線図のようになり、 $\alpha_1=0.6$ 、 $\alpha_c=0.35$ がほぼ最適であった。この場合、 $\Sigma\alpha_i=0.32n$ ($n=3$)、 $0.33n$ ($n=4$)、 $0.33n$ ($n=5$)、 $0.35n$ 未満($n=6\sim14$)であった。図18(b)には初回、10回、1000回オーバーライト後のジッタのパワー依存性を、図18(c)には10回オーバーライト後のRt o p及び変調度のパワー依存性を示した。1000回オーバーライト後まで広いパワーマージンで良好なジッタが維持され、また、Rt o pも18%、変調度60%以上が達成できた。図19には $P_w=13\text{ mW}$ におけるジッタ、Rt o p、変調度の10000回オーバーライト後の変化まで示したが、ジッタが1%程度初期に増加する他は、全く劣化がなかった。

【0167】

ちなみに、同じパルスストラテジーで図14と同様に最短マーク長依存性を測定した結果を図20に示す。 $0.38\mu\text{m}$ で10%未満と極めて良好なジッタであった。

なお、本記録層組成に対して、 $m=n-2$ としたパルスストラテジーについても評価を行ったところ、 $\alpha_1=1.0$ 、 $\alpha_c=0.5$ 、 $\beta_m=0.5$ において図18と同様な特性が得られた。

【0168】

(比較例3)

実施例5において記録層のみを $\text{Ag}_{0.05}\text{In}_{0.05}\text{Sb}_{0.76}\text{Te}_{0.19}$ 記録層とした媒体を用意し同様に評価した。

パルスストラテジー依存性を $P_w = 13 \text{ mW}$ 、 $P_e / P_w = 0.5$ 、 $\beta_m = 0.5$ として測定したところ、図21(a)に示すようなジッタの α_1 、 α_c 依存性(等高線図)が得られた。 $\alpha_1 = 1.0$ 、 $\alpha_c = 0.5$ が最適であり、この場合、 $\Sigma \alpha_i$ は n によらず $0.5n$ であった。

【0169】

記録パワー依存性及び1000回後までの繰り返しオーバーライト特性を図21(b)、(c)に示した。初回記録のジッタ及びパワーマージンは実施例4より良好であったが、繰り返しオーバーライトで劣化し、1000回後にはむしろ悪目のジッタとなった。

さらに再生光パワーを1mWまであげたところ、5分程度でジッタが悪化し、十数%まで増加した。この差は0.5~1mWの記録感度差では説明がつかない。再生光劣化の主原因は50~100℃程度に温度が上昇するためであり、本発明のGe添加が非晶質マークの熱安定性改善に効果的であることがわかる。

【0170】

(比較例4)

$(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 下部保護層を90nm、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 記録層を21nm、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 上部保護層を23nm、 $\text{Al}_{0.995}\text{Ta}_{0.005}$ 反射層を200nm成膜し、パルスストラテジーとしては、図10(a)に示すストラテジーを基本とし、各マーク長、線速において最良のジッタが得られるように微調整を行った。この媒体に対しては、図22に示すように、 $\alpha_1 = \alpha_c = \alpha_0 = 0.3 \sim 0.4$ で一定で、 $\beta_m = 1.0$ としたストラテジーで概ね最良のジッタが得られた。また、 $P_w = 13 \text{ mW}$ 、 $P_e / P_w = 0.4$ ($P_e = 5 \text{ mW}$)、 $P_b = 2.0 \text{ mW}$ が最適記録パワーであり、 $P_b / P_e = 0.4$ と高めになっているが、これは、本比較例の記録層では図9において T_L をある程度高めに維持する必要があるためである。 P_b は1mW未満でも悪いが、3mW以上でもやはりジッタは悪化した。このパルスストラテジーをベースとし、さらに、マーク長に応じて α_0 に対して0.02程度の精密なパルス幅調整まで加

味して、図14と同様に、マーク長依存性を測定した。また、オーバーライト時の線速依存性を測定した。線速依存性は、線速に応じてクロック周期を変更し、最短マーク長が $0.4\mu\text{m}$ になるようにし、再生は常に 3.5m/s で行った。また、線速依存性については、10回オーバーライト後のジッタと、その後DC消去した後に、1回オーバーライト記録を行った場合の、ジッタも同じ図に載せた。図23(a)のマーク長依存性では、 $0.4\mu\text{m}$ で10%に達するのが限界であった。

【0171】

図23(b)の線速依存性では特に、 5m/s 以上でジッタが悪化している。DC消去後のオーバーライトでジッタが2-3%以上低下していることから、いわゆる結晶状態と非晶質状態の吸収率差による温度上昇の不均一により消去不良もしくは非晶質マークの形状の歪みが生じ、ジッタが悪化していると考えられる。7m/sでオーバーライト後のジッタは20%以上で測定値として不正確なレベルであるため、この図には載せていないが、DC消去後は15%程度にはなった。従って、高線速時におけるジッタが高くなるのは決して、適切なパルスストラテジーが選択されていなかったからではない(そうならば、DC消去でジッタは改善されない)。

【0172】

本記録層は、もともと、粗大グレインがあるためジッタが高いが、それに加えて、 5m/s 以上では、オーバーライト時に以前のマークの消去が不十分になり、特に本発明で問題としているような高密度記録では、DC消去後のジッタとの差として、その影響が明確に現れる。

ちなみに、実施例1(g)の媒体に7m/sでオーバーライトした場合と、DC消去後、記録した場合のジッタの差は0.5%未満であった。

【0173】

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ のような $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 擬似2元合金記録層を用いた記録媒体の場合、本発明のような4層構成では、概ね $5-6\text{m/s}$ 以上では、上記のようにDC消去は可能だがオーバーライト時にはジッタが悪化するという問題が深刻であり、 $0.5\mu\text{m}$ 未満の高密度マーク長記録においては、ジッタ

低減のために、さらに1, 2層追加して吸収率補正をするなどの対応が必要である。

【0174】

(比較例5)

実施例1(g)において記録層を $\text{Ge}_{0.15}\text{Sb}_{0.64}\text{Te}_{0.21}$ とした。初期結晶化が非常に困難で、複数回初期化ビームを照射してようやく初期化し、オーバーライトしてジッタを測定したが、パルスストラテジーを図10の範囲内でどのように変更しても13%以下のジッタはえられなかった。また、繰り返しオーバーライトしていくと、10回から100回までの間でジッタが数%増加した。

【0175】

(比較例6)

実施例1(g)において記録層を $\text{Ge}_{0.05}\text{Sb}_{0.80}\text{Te}_{0.15}$ とした。7m/sにおいて $\alpha_1 = 0.4$ 、 $\alpha_c = 0.3$ 、 $\beta_m = 0.5$ 、 $P_w = 14\text{ mW}$ 、 $P_e / P_w = 0.5$ でほぼ最良のジッタが得られたが、ジッタは10回オーバーライト後で11%をぎりぎりきる程度であり、1000回後には13%以上となってしまった。

【0176】

<加速試験>

この貼合わせ後のディスクを80℃/80%RHの高温高湿下で加速試験を行った。加速試験投入前に、上記最適ストラテジー及び $P_w = 14\text{ mW}$ でランダムパターンを記録したトラックを用意した。500時間後に再度ジッタを測定したところ、3%程度悪化し13%以上となってしまった。変調度が低下しマークが消える傾向があった。また、500時間後に改めて同一条件で記録を行ったところ、5%程度の悪化が見られ非常に劣化が早い。

【0177】

<対再生光安定性>

再生光パワー1.0mWにおいて10分程度まで繰り返し再生光を照射したところ、ジッタが3%増加し、非常に不安定であった。変調度が低下しマークが消える傾向があった。

(比較例 7)

実施例 1 (a) において反射層を $\text{Al}_{0.975} \text{Ta}_{0.025}$ とした。体積抵抗率は $220 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$ であった。放熱効果を促進するため、膜厚 200 nm から 400 nm まで変えて複数のサンプルを作成し、表 1 の測定と同様にそれぞれにおいて図 10 (a) のストラテジーの枠内で最適ストラテジーを決め、ジッタ測定を行った。膜厚 300 nm 前後で最良のジッタを得たが、12%程度であり、それより反射膜を厚くしても、薄くしてもさらに悪いジッタしか得られなかった。

【0178】

【発明の効果】

本発明によれば、高い記録密度とすぐれた再生互換性を有し、且つ、繰り返しオーバーライト耐久性と経時安定性にすぐれた相変化型光記録媒体及び光記録方法が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明で規定する記録層の組成範囲を示す GeSbTe 3 元状態図。

【図 2】

従来技術において開示された GeSbTe 組成の範囲を示す GeSbTe 3 元状態図。

【図 3】

本発明で利用できる記録媒体の層構成の一例を示す模式的断面図。

【図 4】

レーザービーム照射時の膜面方向の温度分布の例を示す模式的概念図。

【図 5】

レーザービーム照射時の膜面方向の温度分布の例を示す他の模式的概念図。

【図 6】

変調度を求めるための信号強度と信号振幅の関係を示す模式図。

【図 7】

反射率の下部保護層依存性の一例を示すグラフ。

【図 8】

3 値変調方式による記録方法のパルスストラテジーの一例を示す図。

【図 9】

記録層の温度の時間変化の例を示すグラフ。

【図 10】

マーク長変調に適した 3 値変調方式による記録方法のパルスストラテジーの例を示す図。

【図 11】

図 10 のパルスストラテジーを実現するための、3 種のゲート発生回路のタイミングを示す概念図。

【図 12】

実施例 1 におけるジッター、反射率及び変調度の書き込みパワー依存性を示すグラフ。

【図 13】

実施例 1 におけるジッター、反射率及び変調度のくり返しオーバーライトによる変化を示すグラフ。

【図 14】

実施例 1 (g) 及び比較例 1 (d) におけるジッターのマーク長依存性を示すグラフ。

【図 15】

実施例 1 におけるジッターの基板のチルト角依存性を示すグラフ。

【図 16】

実施例 3 における 10 回オーバーライト後のジッターの α_1 及び α_c 依存性を示すグラフ。

【図 17】

実施例 3 におけるジッター、R t o p 及び変調度の繰返しオーバーライト回数依存性を示すグラフ。

【図 18】

実施例 5 におけるジッターのパルスストラテジー依存性、ジッターの書き込みパワー依存性、並びに 10 回オーバーライト後の R t o p 及び変調度の書き込みパワ

一依存性を示すグラフ。

【図 19】

実施例 5 におけるジッター、R t o p 及び変調度の繰り返しオーバーライト回数依存性を示すグラフ。

【図 20】

実施例 5 におけるジッターの長依存性を示すグラフ。

【図 21】

比較例 3 におけるジッターのパルスストラテジー依存性、ジッターの書込みパワー依存性、並びに 10 回オーバーライト後の R t o p 及び変調度の書込みパワー依存性を示すグラフ。

【図 22】

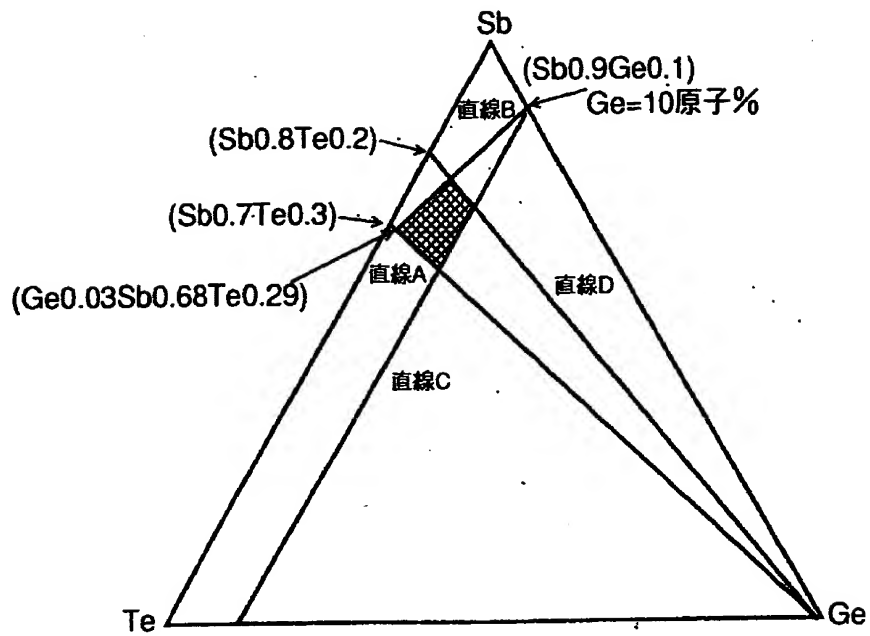
比較例 4 で用いた記録方法のパルスストラテジーを示す図。

【図 23】

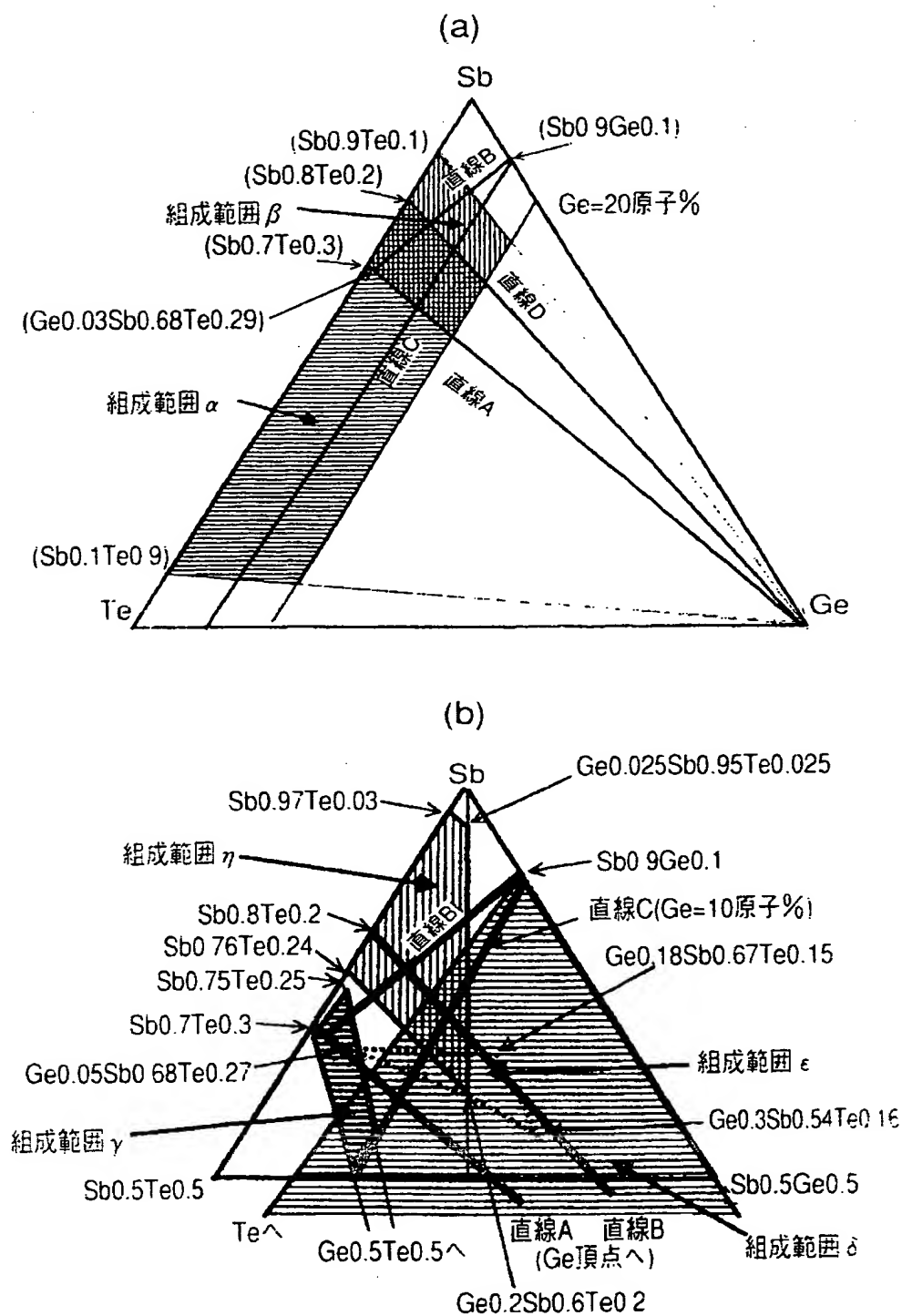
比較例 4 におけるジッターのマーク長依存性及び線速依存性を示すグラフ。

【書類名】 図面

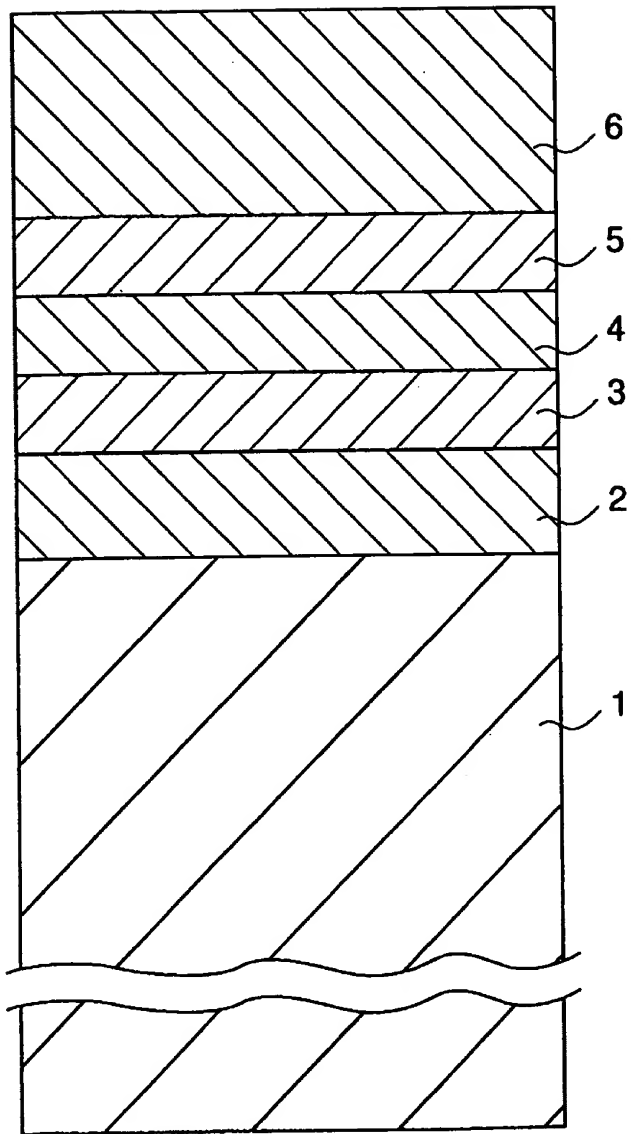
【図 1】



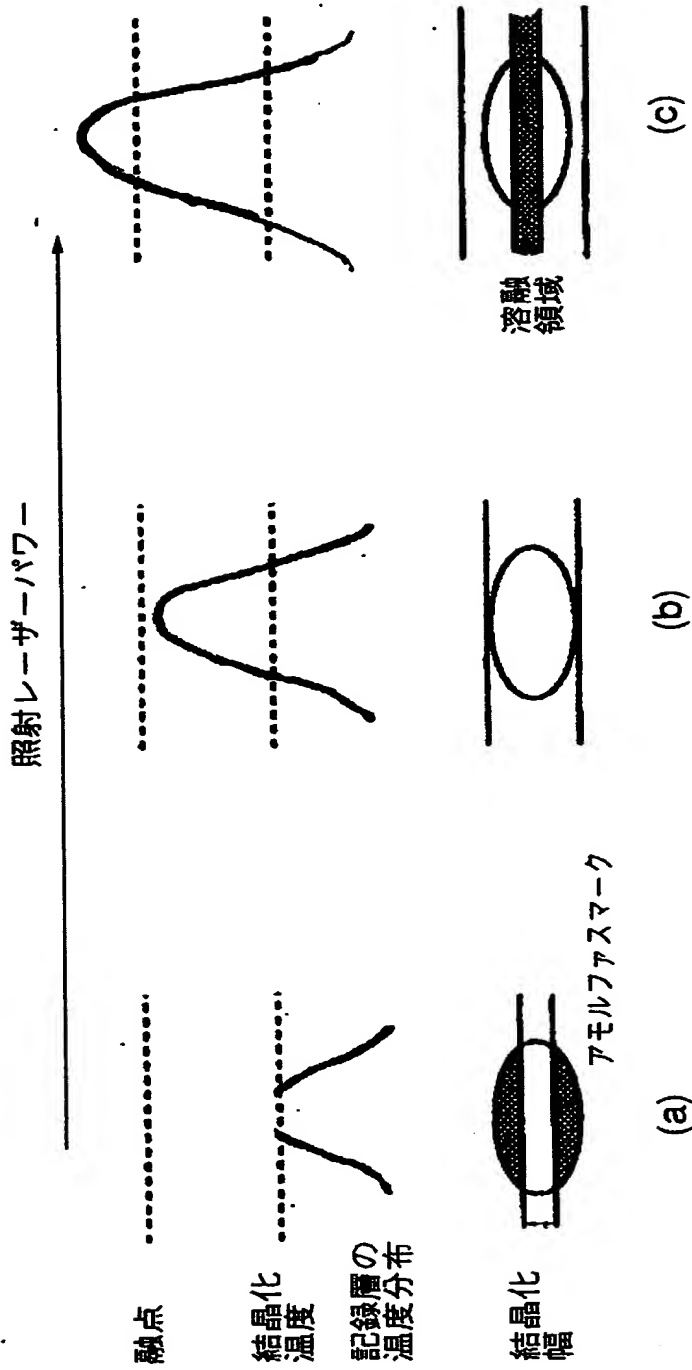
【図 2】



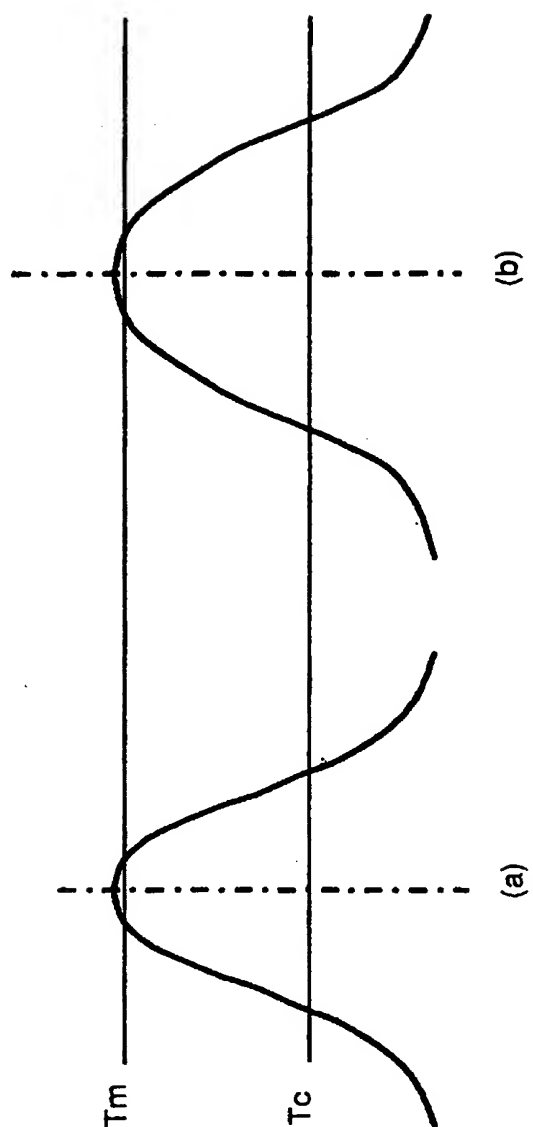
【図3】



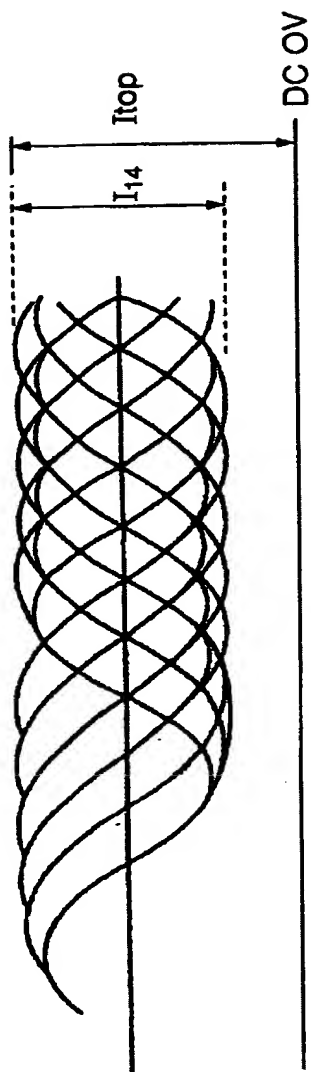
【図4】



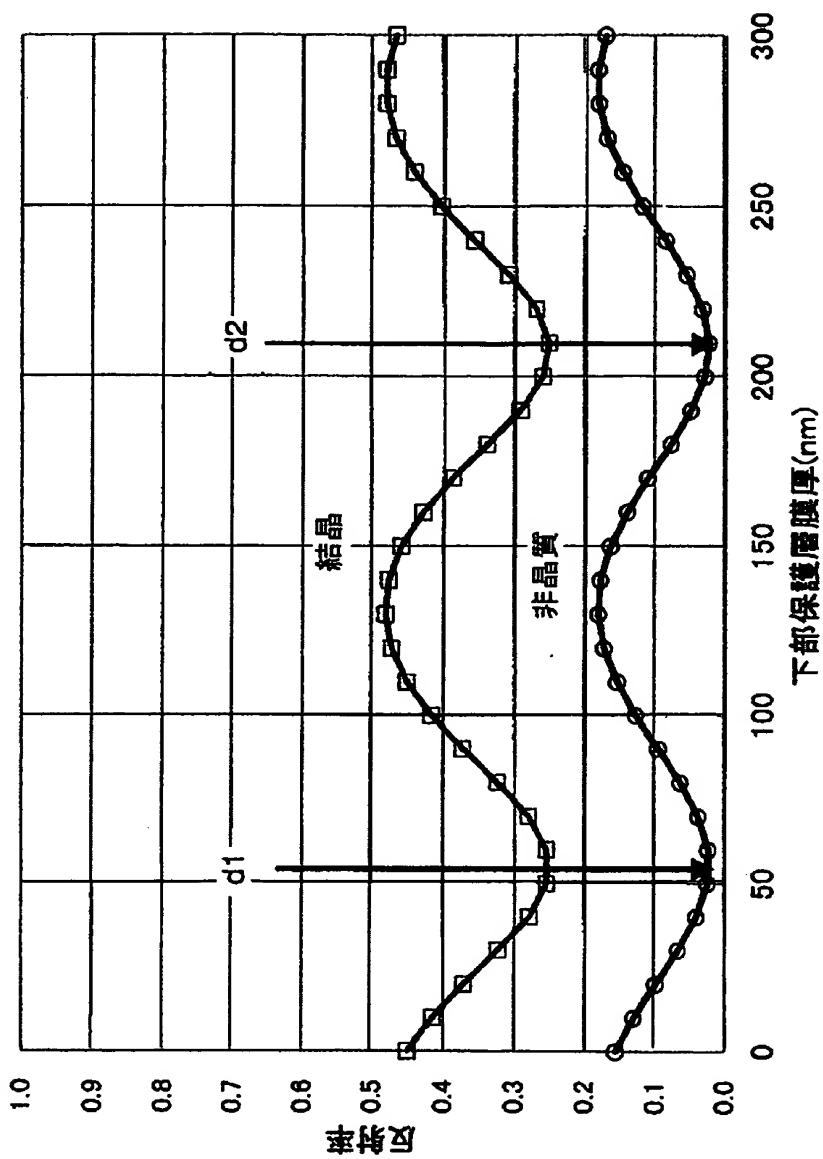
【図5】



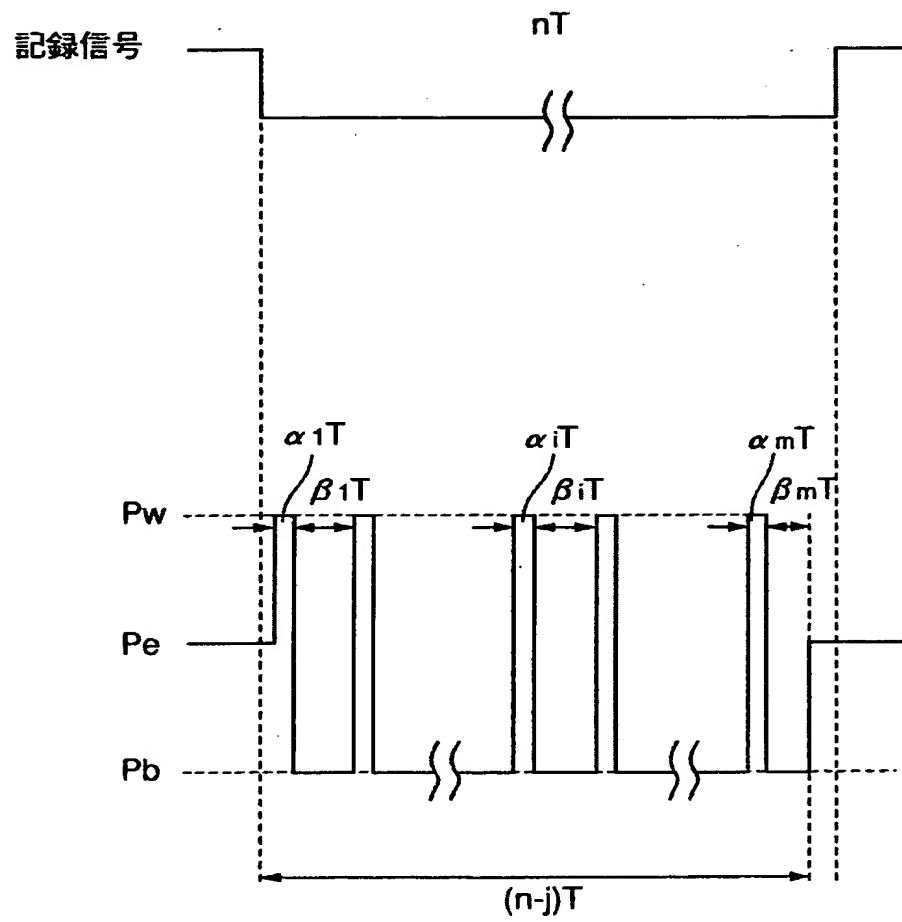
【図 6】



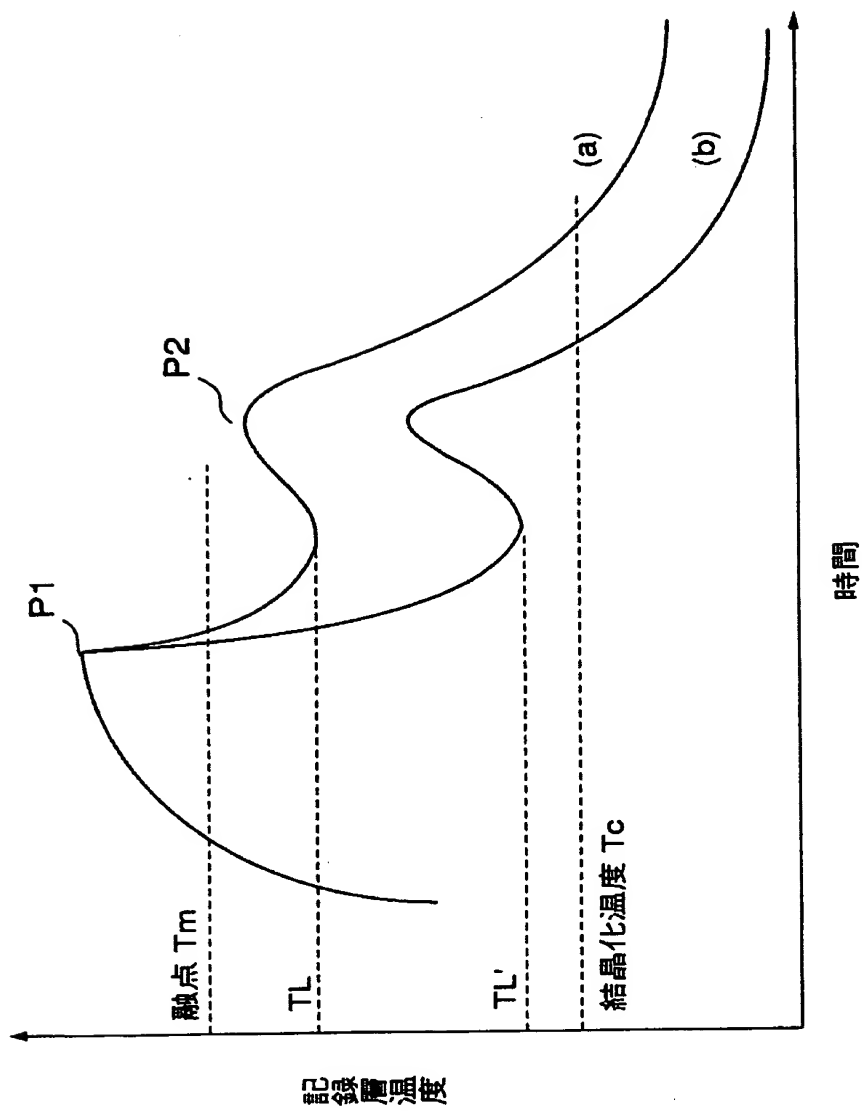
【図7】



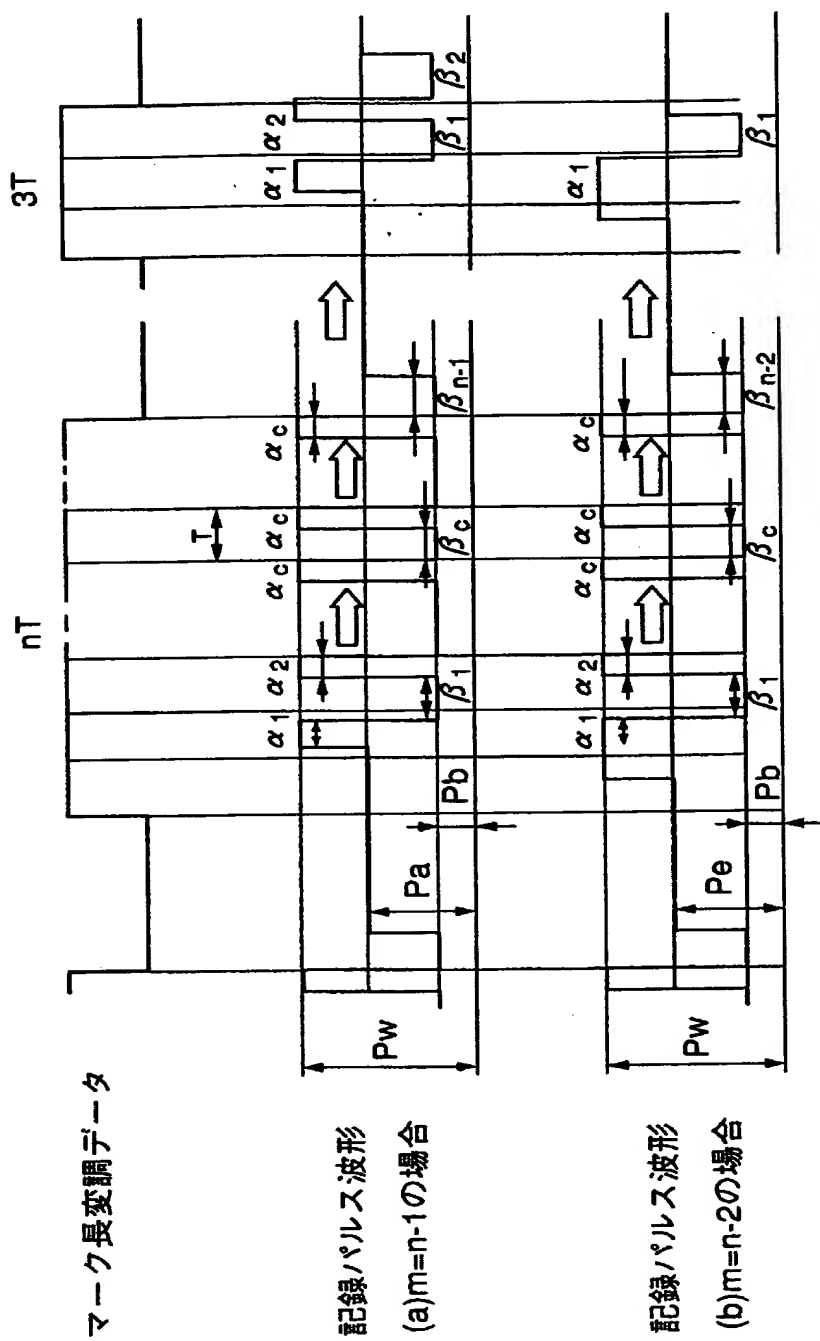
【図 8】



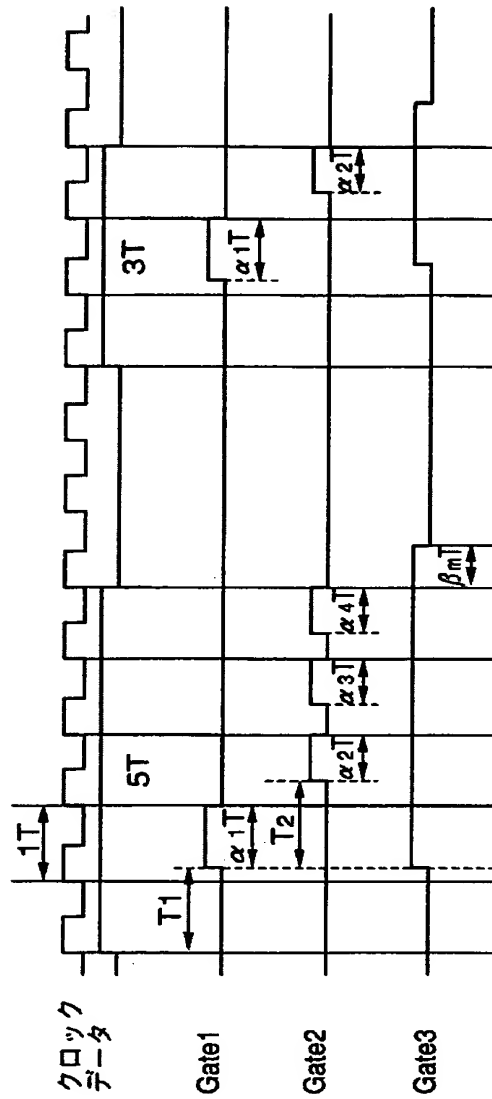
【図9】



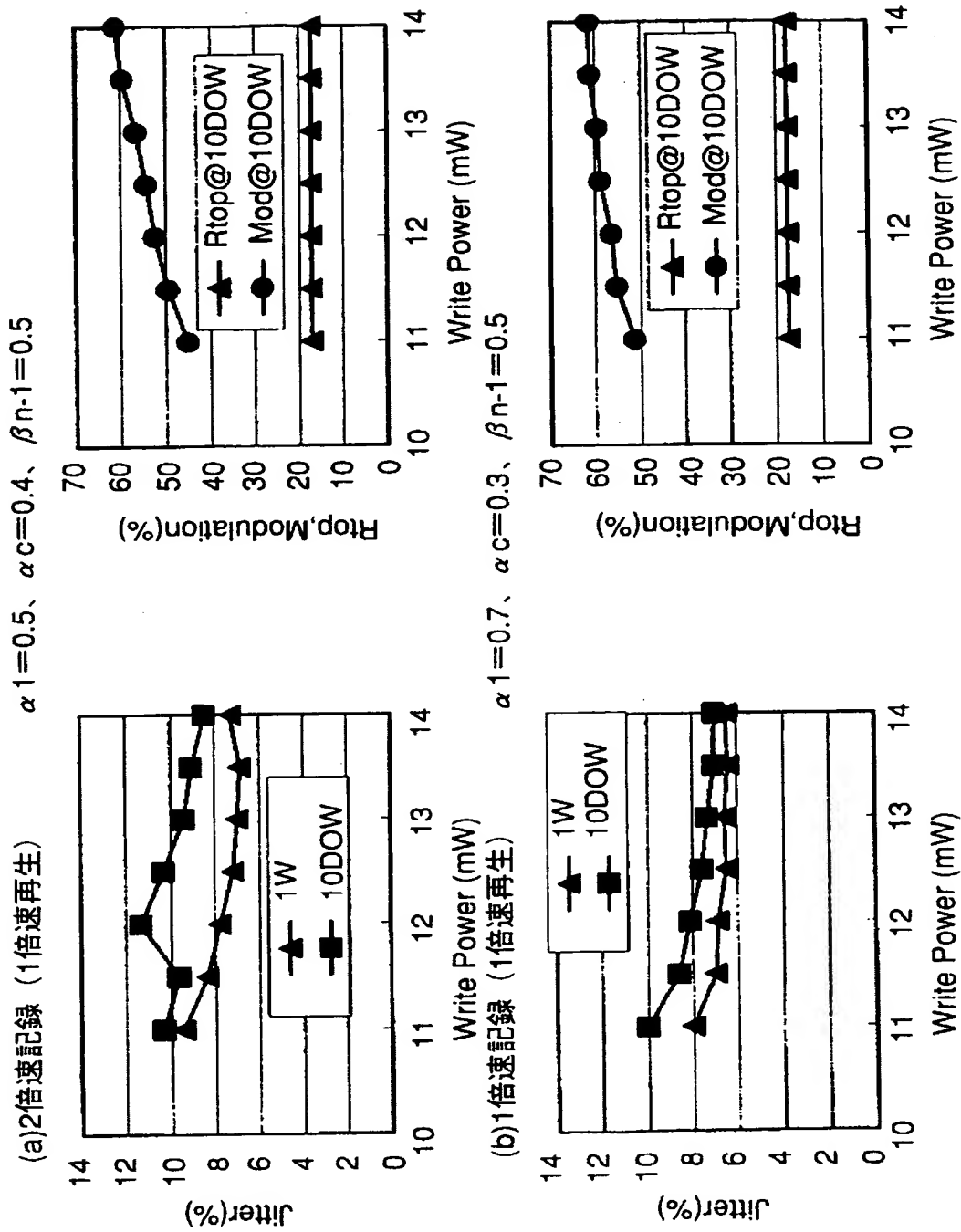
【図 10】



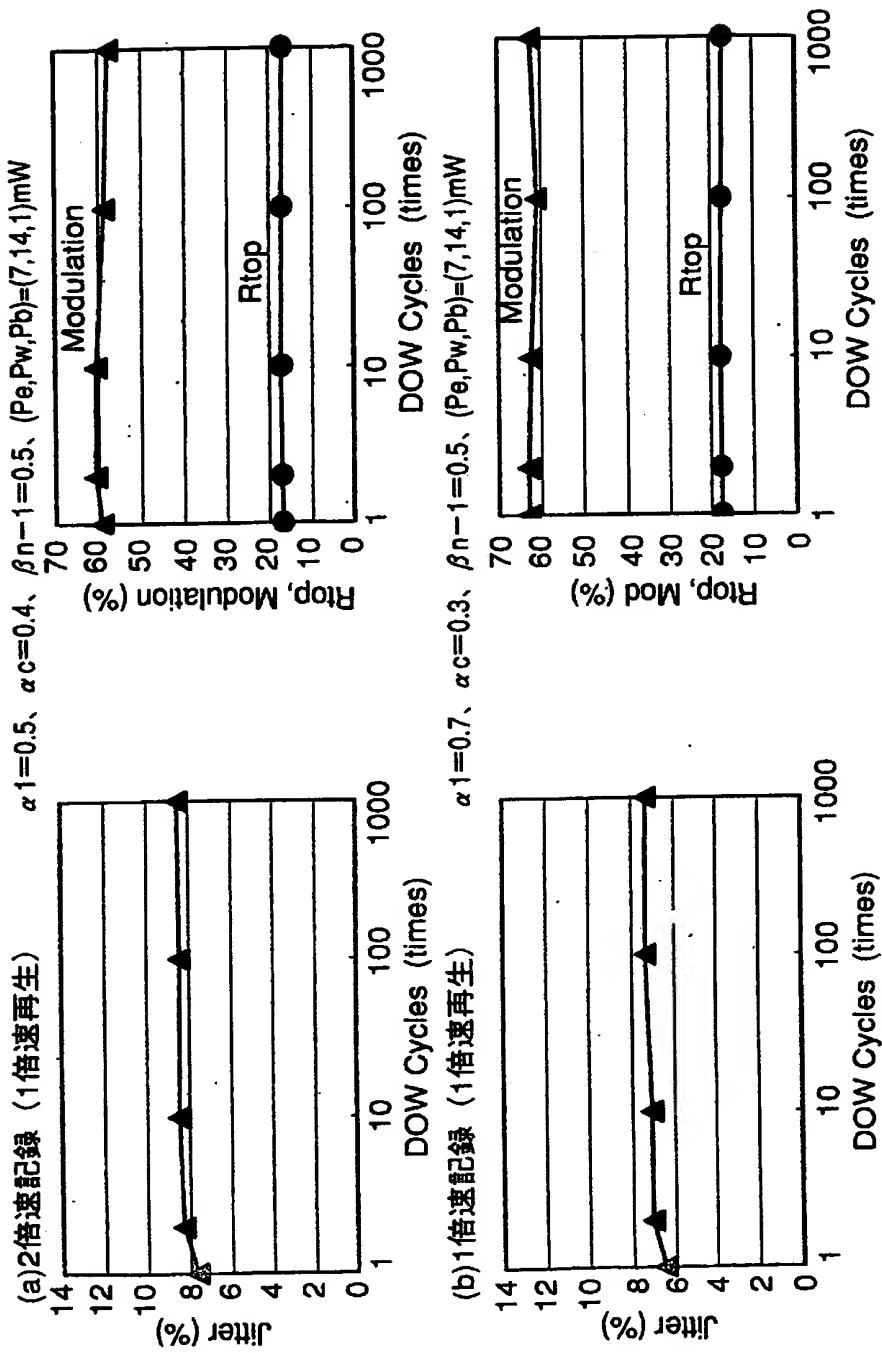
【図 11】



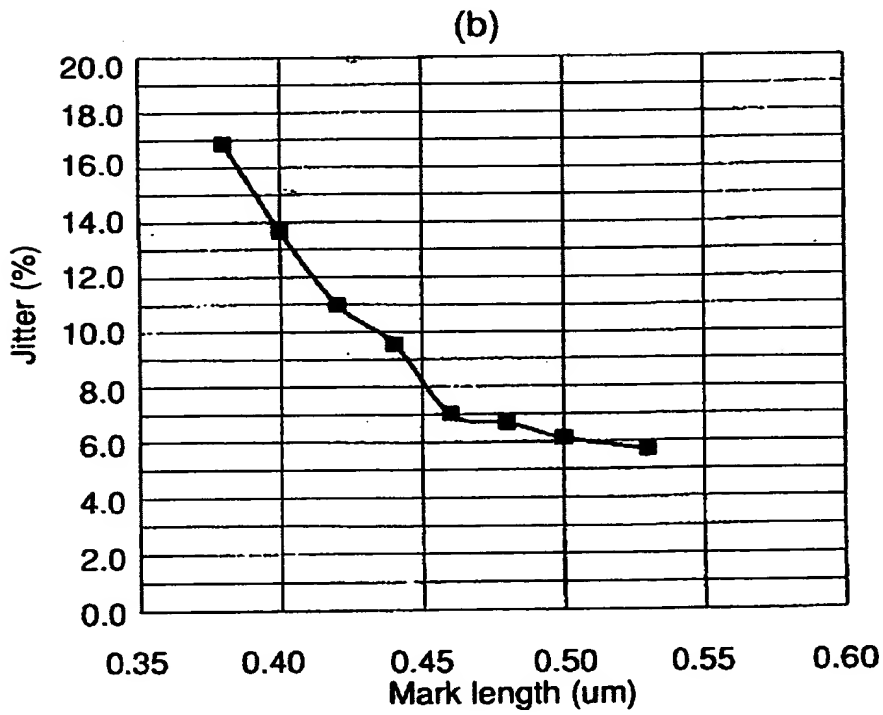
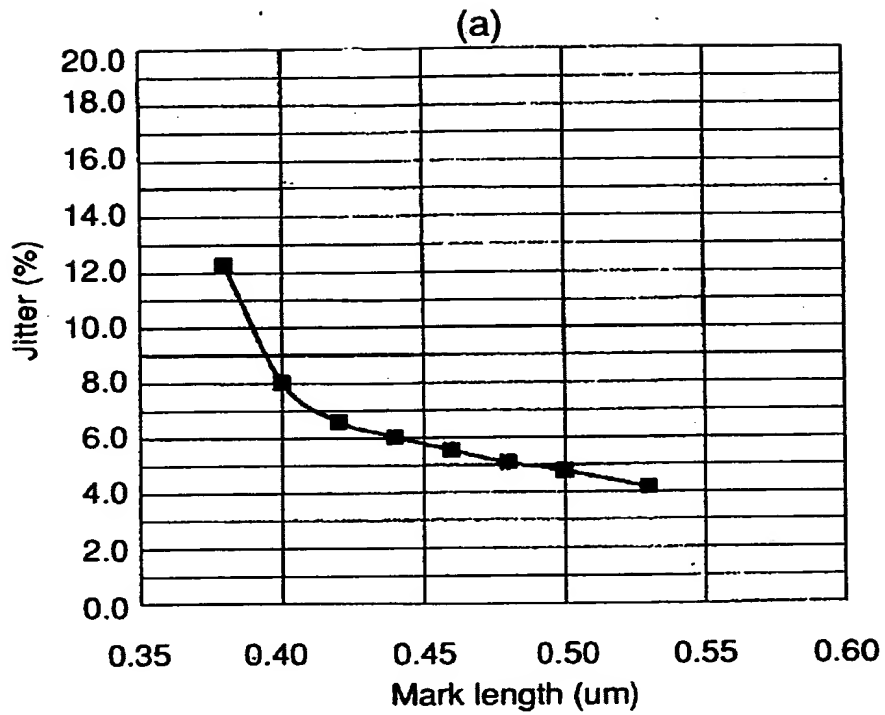
【図 1 2】



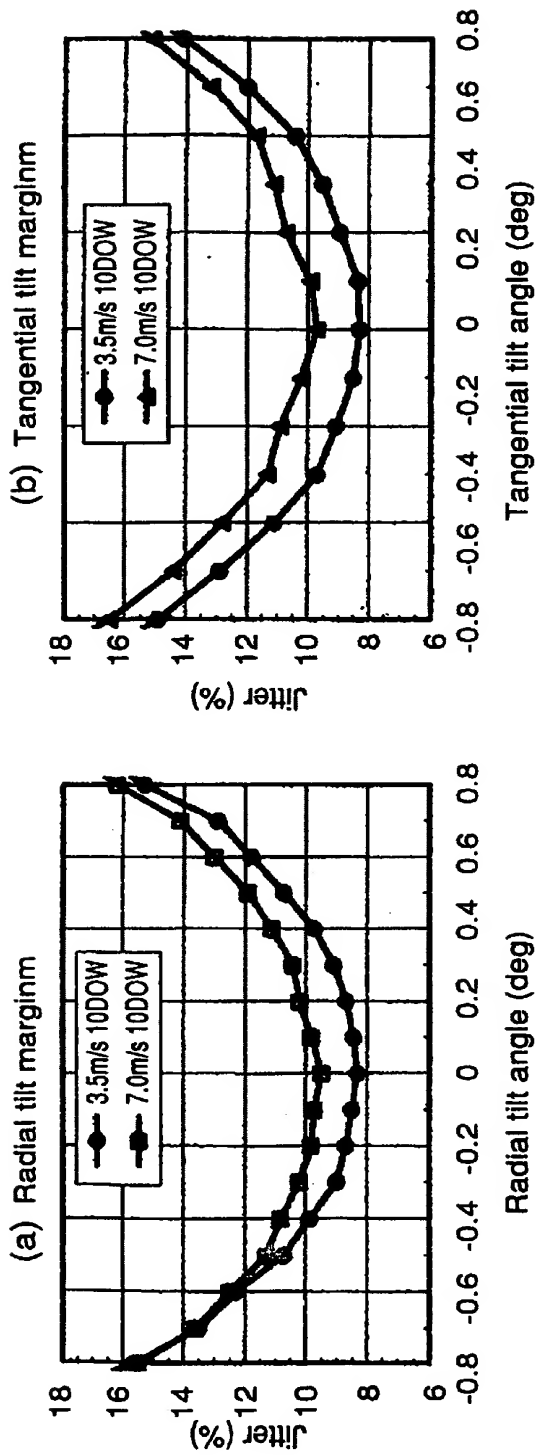
【図 13】



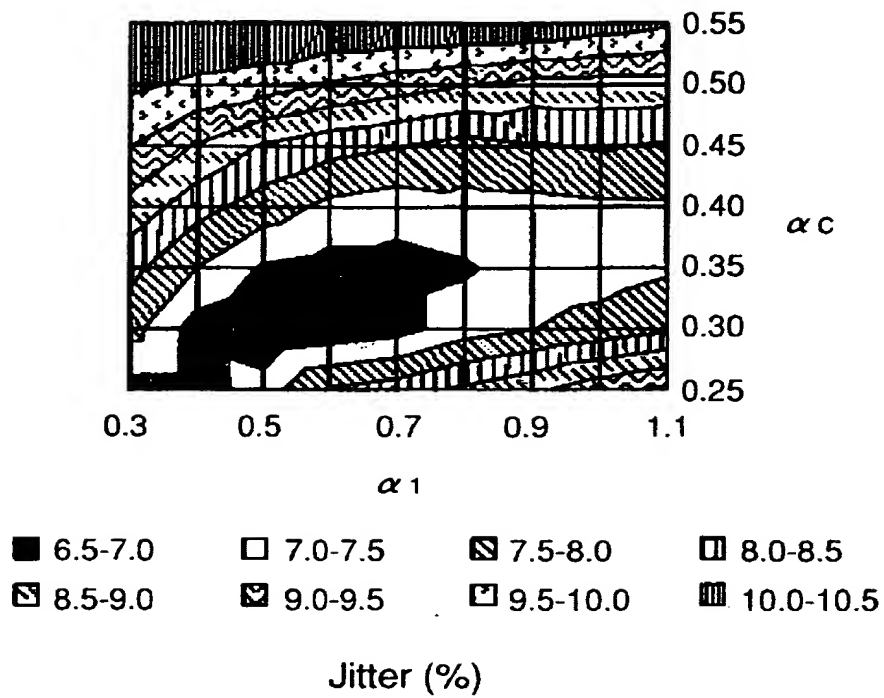
【図 14】



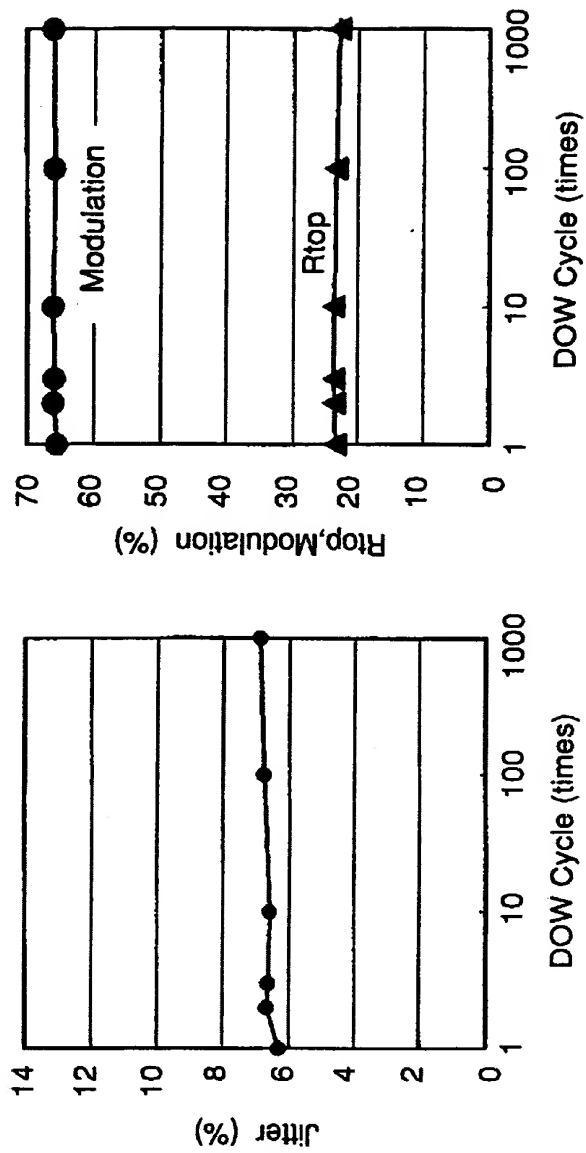
【図15】



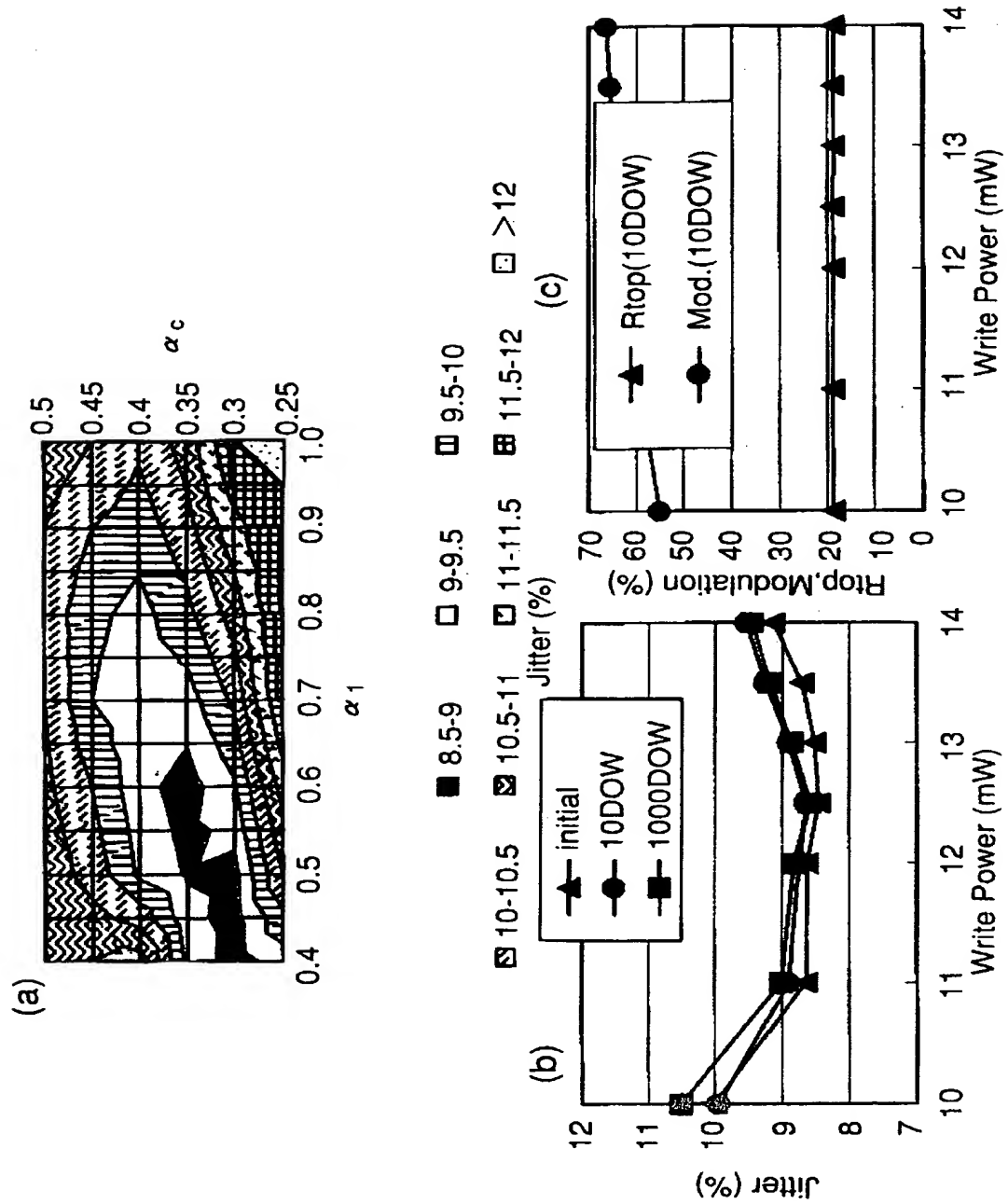
【図 1 6】



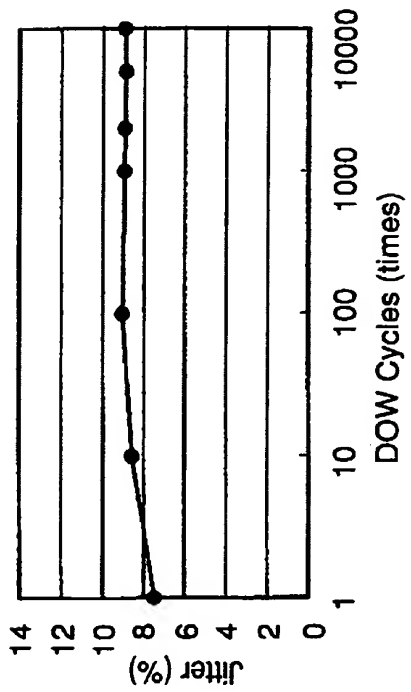
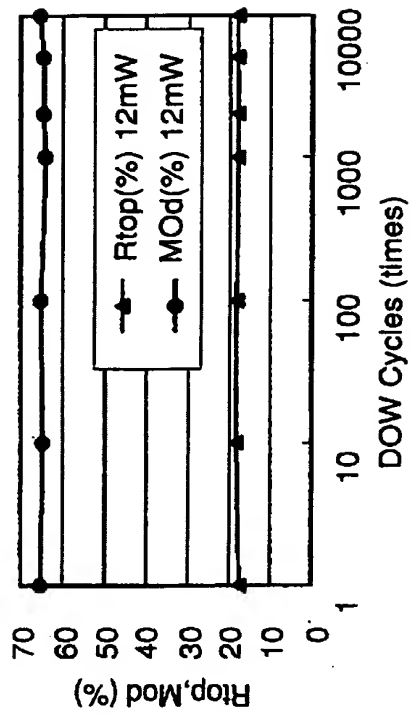
【図 17】



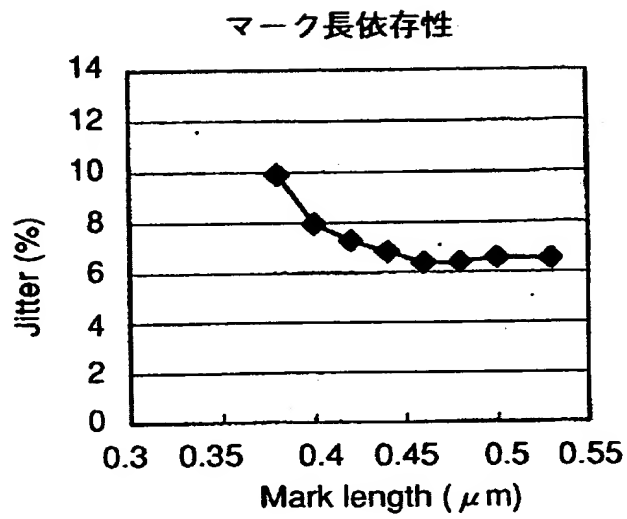
【図 18】



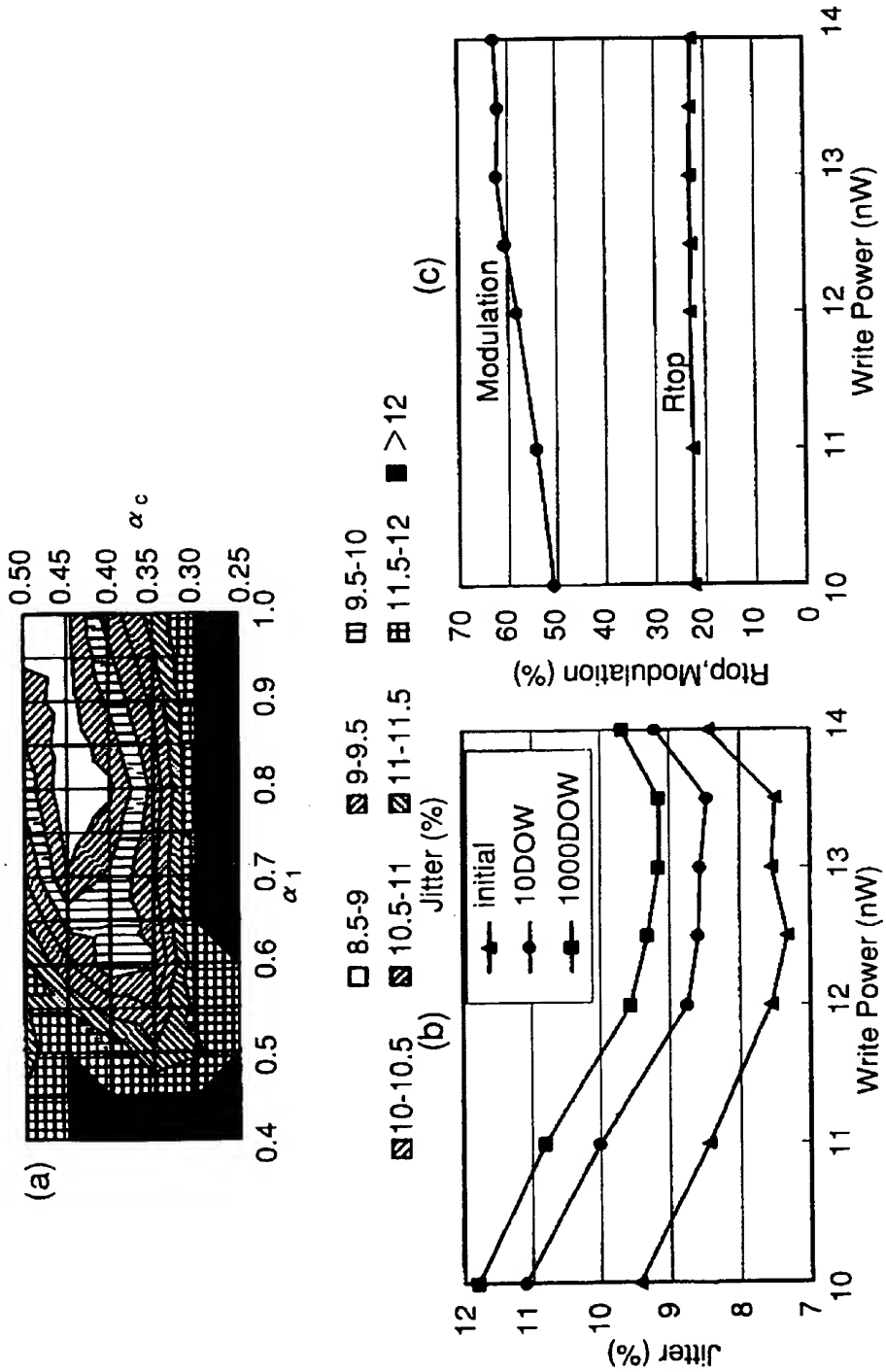
【図 19】



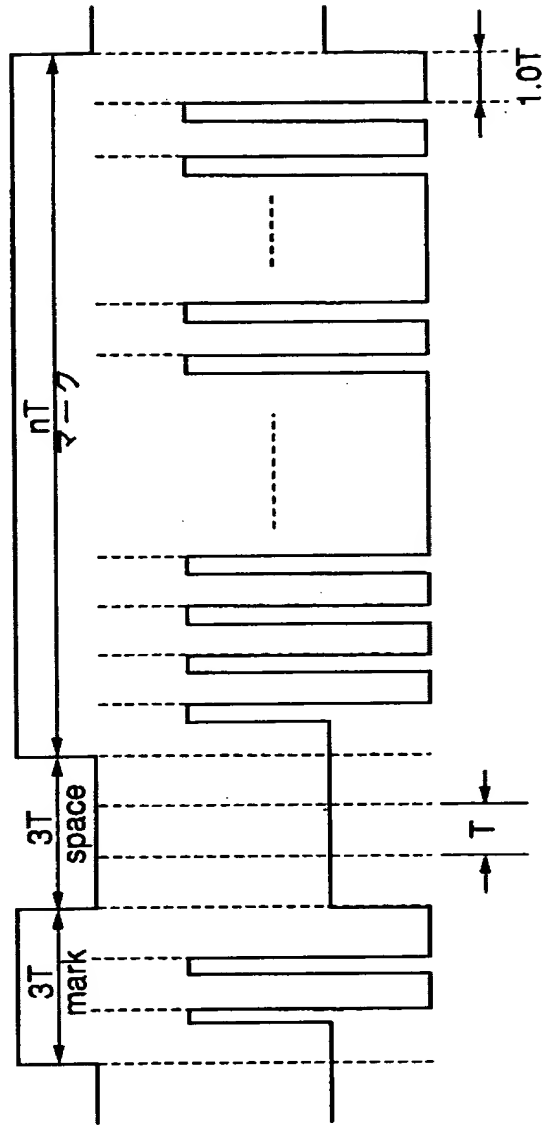
【図 20】



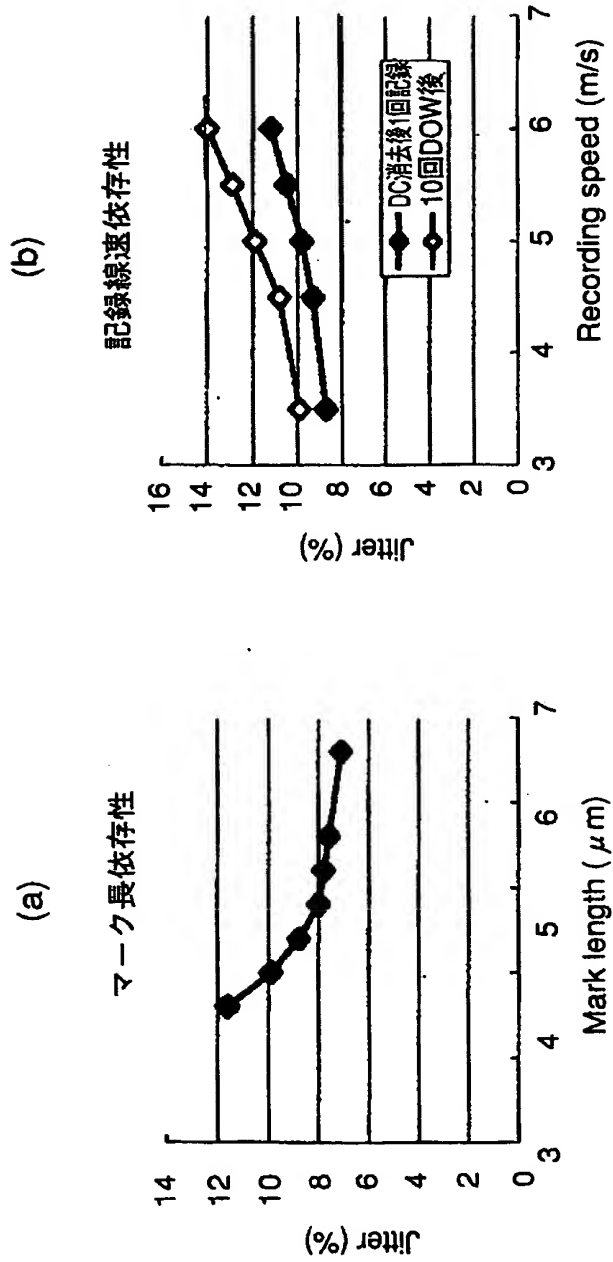
【図21】



【図 22】



【図23】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い記録密度と優れた再生互換性を満足し、かつ、繰り返しオーバーライト耐久性と経時安定性と共に優れた相変化光記録媒体を提供する。

【解決手段】 GeSbTe 3元状態図において $(\text{Sb}_{0.7}\text{Te}_{0.3})$ と Ge を結ぶ直線A、 $(\text{Ge}_{0.03}\text{Sb}_{0.68}\text{Te}_{0.29})$ と $(\text{Sb}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})$ を結ぶ直線B、 Ge の含有量が10原子%で一定となる直線C、さらに $(\text{Sb}_{0.8}\text{Te}_{0.2})$ と Ge を結ぶ直線Dの4本の直線で囲まれた（境界上を含まない） GeSbTe 合金薄膜からなる相変化型記録層、を有する、最短マーク長が $0.5\mu\text{m}$ 未満のマーク長変調された非晶質マークのオーバーライトを行う書き換え可能な光学的情報記録用媒体。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000005968
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100103997
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱化学株式会社内
【氏名又は名称】 長谷川 暁司

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005968]

1. 変更年月日 1994年10月20日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
氏 名 三菱化学株式会社

